

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program B2341 – Strojírenství

Materiály a technologie
zaměření strojírenská metalurgie

Katedra strojírenské technologie
Oddělení strojírenské metalurgie

Metalurgické zásady a možnosti výroby odlitků ze slitin hořčíku

Metallurgical conventions and possibilities of production of casting from magnesium alloys

Adam Černoch

KSP – SM – B24

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Iva NOVÁKOVÁ, Ph.D. - *TU v Liberci*

Rozsah práce a příloh:

Počet stran	52
Počet tabulek	5
Počet obrázků	36
Počet příloh	0

Datum: 28. 5. 2010

A N O T A C E
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie
Oddělení strojírenské metalurgie

Studijní program: B2341 – Strojírenství

Student: Adam Černoch

Téma práce: Metalurgické zásady a možnosti výroby odlitků ze slitin hořčíku.

Metallurgical conventions and possibilities of production of casting from magnesium alloys.

Číslo BP: KSP – SM – B24

Vedoucí BP: Ing. Iva NOVÁKOVÁ, Ph.D. - *TU v Liberci*

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou výroby odlitků z hořčíkových slitin. Práce je rešeršního charakteru. Hlavní pozornost je věnována přípravě a úpravě taveniny a možným způsobům výroby odlitků.

V závěru této práce je zmíněn průběh tepelného zpracování a povrchových úprav, které jsou nezbytnou součástí každého vyrobeného odlitku ze slitiny hořčíku.

Abstract:

This thesis is concerning about the problems of production of casting from magnesium alloys. As the way of elaboration was selected literature retrieval. The main attention is paid to the preparing and removal of the molten and also to the possibilities of the different production of castings.

In the end of this thesis is mentioned the heat-treating process and surface-removal process, which are the most important part of each produced casting from magnesium alloys.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 28. května 2010

.....

Adam Černoch
Barákova 563
506 01 Jičín

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat své vedoucí bakalářské práce paní Ing. Ivě Novákové, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady, které my pomohly při vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat vedoucímu slévárny panu Drahoňovskému za poskytnutí materiálů a za praktické informace, které jsem získal po exkurzi ve firmě EXPLAT v Hradci Králové.

OBSAH

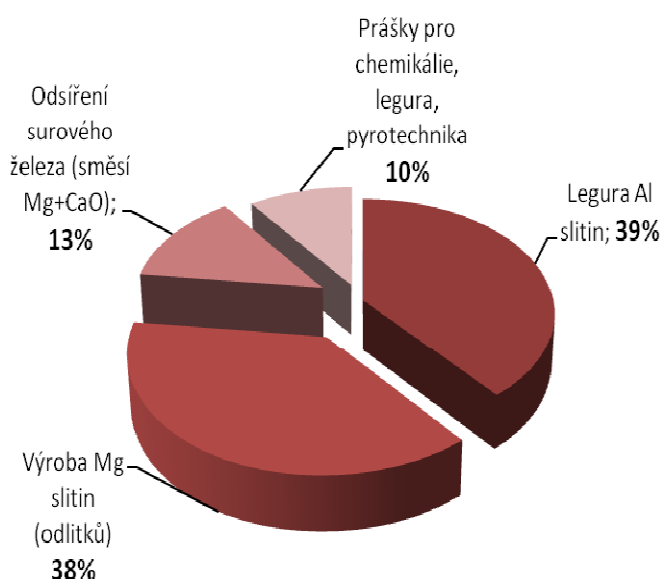
1. ÚVOD	7
2. HOŘČÍK A JEHO SLITINY	9
2.1 ČISTÝ HOŘČÍK	9
2.2 SLITINY HOŘČÍKU	10
2.2.1 Slévárenské slitiny hořčíku.....	11
2.2.2 Způsob značení hořčíkových slitin.....	15
3. METALURGICKÁ PŘÍPRAVA TAVENINY	16
3.1 TAVENÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN.....	16
3.2 OCHRANNÉ ATMOSFÉRY U HOŘČÍKOVÝCH SLITIN	19
3.2.1 Ochrana taveniny pomocí soli (tavidel)	19
3.2.2 Ochranné atmosféry inertních plynů.....	21
3.3 METALURGICKÉ OŠETŘENÍ TAVENINY.....	23
3.3.1 Rafinace taveniny hořčíkových slitin	23
3.3.2 Zjemnění zrna u hořčíkových slitin	26
3.4 PŘEPRAVA ROZTAVENÉHO KOVU	28
3.5 ZPŮSOBY ODLÉVÁNÍ.....	28
3.5.1 Gravitační lití do pískových forem	29
3.5.2 Gravitační lití do kovových forem	30
3.5.3 Nízkotlaké lití.....	33
3.5.4 Vysokotlaké lití	34
3.5.5 Squeeze casting.....	37
3.5.6 SSM procesy.....	39
4. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ ODLITKŮ ZE SLITIN HOŘČÍKU.....	41
5. POVRCHOVÉ ÚPRAVY ODLITKŮ ZE SLITIN HOŘČÍKU	43
6. APLIKACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN.....	45
7. ZÁVĚR	46
8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48

1. ÚVOD

Hořčík a jeho slitiny patří v dnešní době mezi jeden z nejrychleji se šířících konstrukčních materiálů. Nejnovější údaje průzkumu Mezinárodní asociace hořčíku odhadují světovou výrobu na 719 tis. t ročně (údaj z roku 2008), viz tab. 1. Největší podíl se spotřebovává v chemickém a ocelářském průmyslu a následně také na výrobu konstrukčních dílů v automobilovém a leteckém průmyslu [9]. Přesný podíl využití hořčíku udává obr. 1, na výrobu odlitků z Mg slitin se ročně spotřebuje 38% celkové výroby hořčíku (údaj z roku 2001) [15].

Tab. 1. Světová výroba hořčíku v tis. t [7]

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
USA	74	43	35	43	43	43	43	43	52
Brazílie	9	9	7	6	11	6	6	18	18
Kanada	55	65	86	50	55	54	50	16	0
China	218	195	232	354	450	470	490	627	559
Francie	17	7	0	0	0	0	0	0	0
Izrael	2	30	34	30	33	28	28	25	30
Kazachstán	10	10	10	14	14	20	20	21	20
Norsko	50	35	10	0	0	0	0	0	0
Rusko	40	50	52	45	45	45	50	37	35
Ukrajina	2	2	0	0	0	2	2	3	3
Srbsko	2	2	2	2	4	62	1	2	2
Celkem	479	448	468	544	655	670	693	792	719
Roční změna		(-6%)	+4%	+16%	+20%	+2%	+11%	+14%	(-9%)



Obr. 1 Použití primárního hořčíku [15]

Mezi hlavní přednosti hořčíkových slitin patří především nízká hustota a poměrně vysoká pevnost srovnatelná se slitinami hliníku. Souhrn těchto vlastností předurčuje slitiny hořčíku k použití v letectví (letecké motory, raketová technika, bubny kol podvozků, páky, pedály, rámy sedadel), dále v automobilovém průmyslu, kde hořčíkové slitiny dosáhly nečekaný rozmach výroby a to především díky stále přísnějším emisním normám, nižší spotřebě paliva a v neposlední řadě také vyšší bezpečnosti (skříně spojek, převodovek, kryty ventilů a hlav válců, rámy sedadel). Se slitinami hořčíku se můžeme stále častěji setkat například i u sportovních potřeb jako je lyžařské vybavení, horolezectví, rybářství atd. V neposlední řadě je můžeme objevit také ve výpočetní technice (počítače, telefony, fotoaparáty), popř. v pyrotechnických aplikacích.

Za hlavní nevýhodu hořčíku lze považovat špatnou odolnost proti korozi a vysokou afinitu s kyslíkem, což komplikuje jeho další zpracování v oblasti slévárenství. Tento problém se musí řešit ochrannou atmosférou. Dalším nedostatkem jsou mechanické vlastnosti čistého hořčíku, z tohoto důvodu se k hořčíku přidává řada legujících prvků, kterými se tyto vlastnosti výrazně zlepšují. Jak již bylo řečeno, proces výroby odlitků ze slitin hořčíku je velice složitý.

Tato bakalářská práce shrnuje současné poznatky o metalurgii hořčíkových slitin a stávajících metodách výroby odlitků z těchto slitin.

2. HOŘČÍK A JEHO SLITINY [7], [8]

Historie hořčíku je poměrně dosti podobná s historií hliníku. Byl objeven roku 1808. Do průmyslové výroby se dostal až v roce 1857, byl však omezeně použitelný, protože jeho výroba byla finančně náročná. Až v roce 1886 byl hořčík vyroben elektrolýzou a tím se značně snížila jeho cena, což umožnilo jeho větší využití [1]. V dnešní době se kovový hořčík vyrábí elektrolýzou roztaveného bezvodého chloridu hořečnatého $MgCl_2$ při teplotě cca 750°C.

2.1 Čistý hořčík [9],[16]

Hořčík má chemickou značku Mg (z latiny Magnesium). Hořčík nepatří mezi vzácné kovy, je hojně obsažen v zemské kůře (cca 2% hmoty a řadí se na šesté místo co do obsahu prvků v zemské kůře). Zásoby hořčíku jsou považovány za nevyčerpatelné [15]. Jelikož je hořčík vysoce reaktivní, objevuje se v přírodě pouze jako sloučenina.

Hořčík je lehký, středně tvrdý kov, který vede hůře elektrický proud a teplo. Čistý hořčík pro nás nemá nějak velký význam. Samostatně se ke konstrukčním účelům v podstatě nepoužívá z důvodu jeho malé odolnosti proti korozi, malé pevnosti a špatné tvárnosti za studena. Tvárný a technicky využitelný se stává až od teploty 225°C. Za této teploty má velice dobrou tažnost, díky které lze snadno vyrobit pásy plechů i dráty. Výborně také absorbuje elastické vibrace. V České republice se vyrábějí odlitky z hořčíku a jeho slitin jen velmi zřídka, a pokud ano, tak jen v omezených a malých sériích. (V současné době se u nás vyrábí odlitky z hořčíkových slitin pouze ve firmě Explat v Hradci Králové).

Za negativní vlastnost hořčíku považujeme jeho malou odolnost proti korozi, prudký pokles pevnosti za vysokých teplot a vysokou afinitu s kyslíkem. Ta nám vadí zejména při slévání, kdy roztavený hořčík při kontaktu se vzduchem hoří [17]. Při kontaktu hořčíku se vzduchem se pokryje vrstvou oxidů, která ho po určitou dobu chrání před další oxidací [18]. Podrobný přehled fyzikálních, chemických a mechanických vlastností hořčíku je uveden v tab. 2 a 3.

Tab. 2 Přehled základních fyzikálních a chemických vlastností hořčíku [1]

Základní údaje	Hodnoty
Hustota při teplotě 20°C	1738 kg.m ⁻³
Teplota tání	650 °C (920 K)
Teplota varu	1090 °C (1363 K)
Smrštivost	1,95%
Změna objemu při tuhnutí	4,2 %
Atomové číslo	12
Atomová hmotnost	24,305
Tepelná vodivost při 20°C	156 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Elektrická vodivost při 20°C	22,6 m/mm ² .Ω
Krystalografická soustava	hexagonální s nejtěsnějším uspořádáním

Tab. 3 Přehled mechanických vlastností hořčíku [1]

Základní údaje	Hodnoty
Modul pružnosti	44.8 GPa
Pevnost v tahu	152-379 MPa
Mez kluzu	80-280 MPa
Tvrdost Brinell	35-40
Tažnost	5-15%

2.2 Slitiny hořčíku [1], [20]

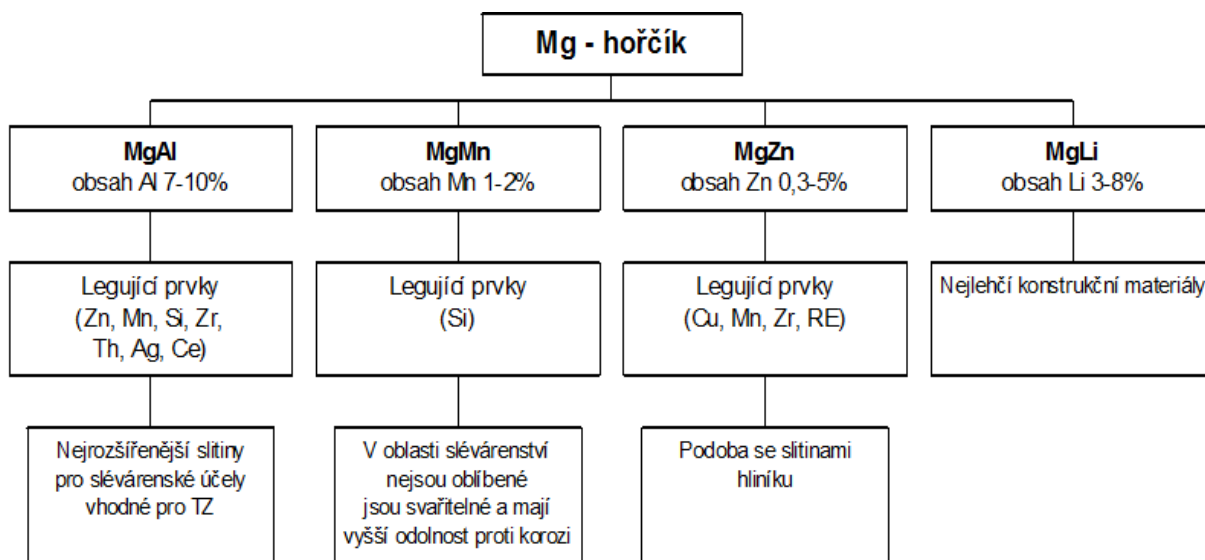
Dle technologie zpracování se slitiny dělí na slévárenské a tvářitelné. Tato práce se věnuje pouze slitinám slévárenským.

Hořčíkové slitiny jsou využívány pro své vlastnosti, které konstruktérům nových součástí umožňují konstruovat lehčí a přitom daleko pevnější výrobky. Hořčíkové slitiny mají nízkou hustotu, cca 1700-1900kg.m⁻³ a srovnatelné mechanické vlastnosti se slitinami hliníku [4].

Hlavní předností hořčíkových slitin je poměr hmotnosti k pevnosti. Nespornou výhodou popisovaných slitin je schopnost tlumit rázy a vibrace. Hořčíkové slitiny jsou dobře slévateľné, mají nízkou teplotu tání, což zlepšuje některé další slévárenské vlastnosti. Tyto slitiny jsou vhodné jak pro gravitační a tlakové lití, tak i pro kování a svařování.

2.2.1 Slévárenské slitiny hořčíku

Základem slévárenských slitin hořčíku jsou binární slitiny rozšířené o další legující prvky za účelem zlepšení jejich technologických a mechanických vlastností, nebo zvýšení odolnosti proti korozi. Základní binární slitiny nám udává obr. 2.



Obr. 2 Přehled základních binárních hořčíkových systémů

Nejčastěji používané hlavní legující prvky hořčíku jsou Al, Mn, Zn, Li. Vliv hlavních přísadových prvků na vlastnosti slévárenských slitin hořčíku je následující: [1]

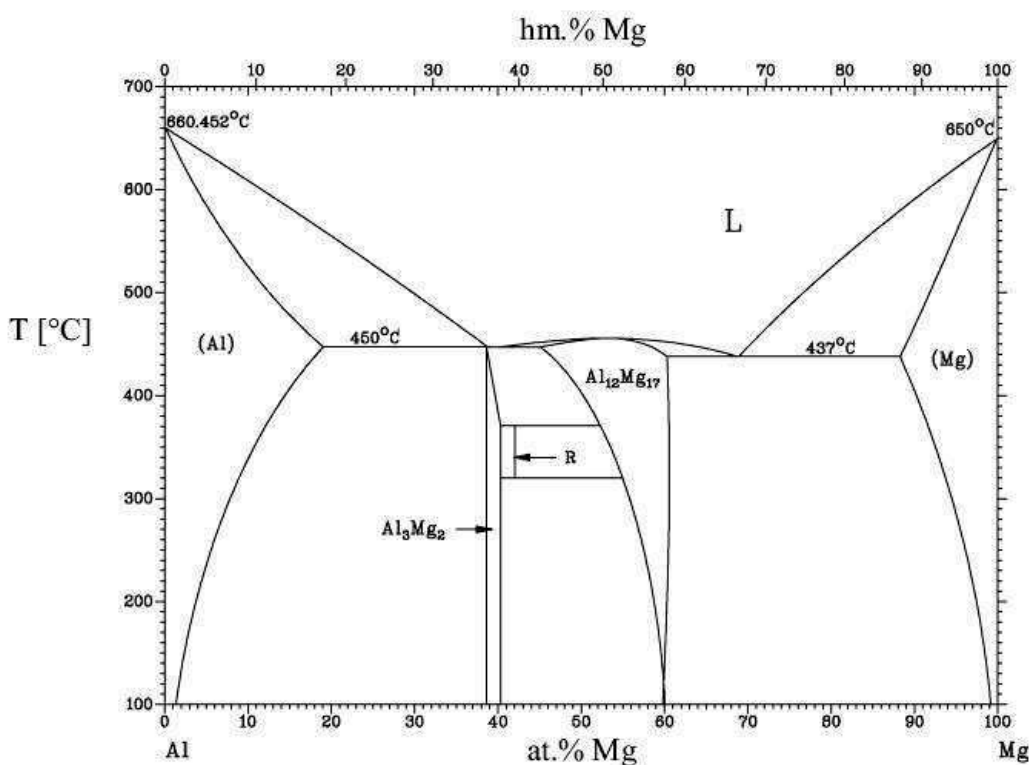
- **Hliník:** Patří mezi nejčastěji přidávané prvky. S rostoucím obsahem hliníku klesá smrštivost, zvyšuje se pevnost a tvrdost. Slitiny obsahující 7 až 11% hliníku se dají vytvrzovat obdobným způsobem jako slitiny hliníku. Obsah hliníku ve slévárenských slitinách hořčíku je do 12%.
- **Zinek:** Přidáním zinku se zvyšuje pevnost a tvrdost slitiny, avšak méně než přidáním hliníku. Při malém procentu přísady se naopak zlepšuje houževnatost. Nejčastěji se přidává až do 5% většinou v kombinaci s hliníkem.
- **Mangan:** Je k hořčíku nejčastěji přidáván pro zlepšení jeho odolnosti vůči korozi a jeho svařitelnosti. Působí velmi pozitivně proti nepříznivému vlivu železa. Nejčastěji se přidává v malém množství 1-2%.
- **Lithium:** Spojením hořčíku a lithia se dosáhne jednoho z nejlehčích konstrukčních materiálů. To je dáno velmi malou hustotou, kterou má lithium ze všech pevných prvků nejmenší $0,534 \text{ g.cm}^{-3}$. Další výhodou je velice nízká teplota tání 180°C .

Abychom získali co nejlepší mechanické a technologické vlastnosti, přidávají se do slitiny další vedlejší přísadové prvky. Vliv vedlejších přísadových prvků na vlastnosti slévarenských slitin hořčíku je následující: [1]

- **Křemík:** Lze ho použít v malém množství jako přísadu zlepšující tvrdost, obrobitelnost a těsnost odlitků, dále zlepšuje jejich mechanické vlastnosti za tepla.
- **Kadmium:** Neovlivňuje pevnost, ale zvyšuje mírně tvrdost a při více než 4% značně zlepšuje houževnatost. Nevýhodou je, že se již malou přísadou kadmia zhoršuje korozní odolnost.
- **Vápník:** Přísada několika desetin % vápníku zmenšuje hořlavost a při lití zjemní zrna, čímž zlepší mechanické vlastnosti.
- **Cer:** Působí podobně jako vápník, zjemňuje zrna a tím zlepšuje pevnost a houževnatost. Také zlepšuje pevnost za tepla. Při větším obsahu se však vylučuje v podobě křehkých krystalů, čímž klesá houževnatost a tvárnost. Odolnost proti korozi se cerem zhoršuje.
- **Měď:** Rozpustnost mědi v hořčíku je v tuhém stavu nepatrná, zvýšení pevnosti mědi je minimální a houževnatost klesá. Odolnost vůči korozi se velmi značně zhoršuje. Proto nenašla přísada mědi technického rozšíření.
- **Stříbro:** Zlepšuje pevnost i houževnatost, podle posledních poznatků má zlepšovat i jejich vytvrzování. Pro vysokou cenu však nemá jeho přísada technický význam.
- **Cín:** Je v hořčíku částečně rozpustný, ale zlepšuje jen nepatrně jeho mechanické vlastnosti. Při slévání slitiny praskají a špatně odolávají korozi, a proto nepřichází cín jako přísada v úvahu.
- **Olovo:** Nepůsobí významně na pevnostní vlastnosti, pouze zvyšuje jeho hustotu. Proto se nepoužívá.
- **Nikl a kobalt:** Nemají jako přísady význam, neboť již při malém množství obsahu zhoršují odolnost proti korozi.
- **Železo:** U hořčíkových slitin nenachází použití, neboť podobně jako nikl a kobalt zhoršuje korozní odolnost. V hořčíkových slitinách se prakticky vyskytuje jako nečistota v množství asi do 0,05% v podobě jemné suspence.

Slitiny Mg-Al [4], [16]

Spojením hořčíku a hliníku dosáhneme vůbec největší kategorie slitin pro slévárenské účely, pro zlepšení jejich houževnatosti se přidává zinek. Spojením těchto prvků dostaneme nejstarší skupinu slévárenských slitin hořčíku. Jejich výhodou je možnost tepelného zpracování a odlévání všemi technologiemi, užité vlastnosti jsou dány širokou oblastí tuhého roztoku δ v rovnovážném diagramu Mg-Al. Slitiny s vyšším obsahem hliníku než 7% jsou vytvrditelné. Tyto slitiny mají obsah hliníku nejčastěji v rozmezí 7-10%



Obr. 3 Rovnovážný diagram Al-Mg [29]

Slitiny Mg-Mn [4], [16]

Tyto slitiny jsou tvořeny především binární složkou hořčíku a manganu. Základním tvořícím prvkem je samozřejmě hořčík. Mangan má podíl mezi 1-2% hmotnostního objemu. Mangan zapříčiňuje výraznou změnu rozpustnosti s teplotou. Bohužel má tato slitina zhoršené slévárenské vlastnosti a vyšší smrštivost. Z těchto důvodů nejsou příliš oblíbené. I přesto, že mají dobrou svařitelnost a odolnost proti korozi.

Slitiny Mg-Zn [4], [16]

Tento druh slitin se strukturou podobá slitinám hořčíku s hliníkem. Hlavním přísadovým prvek je zinek v rozsahu 0,3-5% hmotnostního objemu. V některých případech obsahují slitiny hořčíku se zinkem také mangan a to z důvodu zvýšení korozní odolnosti. Dalšími legujícími prvky mohou být prvky vzácných zemin, např.: cer, lanthan. Tyto legury ovlivňují žárupevné vlastnosti, kdy předčí i slitiny hliníku při podstatně menší hmotnosti. U těchto slitin se provádí žíhání na teplotě 380°C po dobu 10 hodin s následným ochlazením ve vodě s následným přirozeným nebo umělým stárnutím.

Slitiny Mg-Li [4], [16]

Jedná se vůbec o nejjednodušší konstrukční materiál. Hustota se pohybuje od 1300 do 1500 kg.m⁻³. Jejich stavba je binární i vícekomponentní. Nedostatkem těchto slitin je velká reaktivita komponent v roztaveném stavu a nestabilita mechanických hodnot za normálních teplot. Výroba je provázena značnými problémy způsobenými odlišností obou kovů (teplota tání, hustota), i přes složitou výrobu pokračuje dále výzkum a vývoj této slitiny a to především v letecké a raketové technice.

Slitiny Mg-Y [4], [16]

Hlavním legujícím prvkem je yttrium. Zajímavostí je, že tyto slitiny neobsahují hliník a proto je možné přidáním zirkonia zjemnit zrna. Slitiny jsou precipitačně vytvrditelné. Hlavní uplatnění nacházejí především v letecké technice.

Slitiny Mg-Zn-RE (vzácných zemin) [4], [16]

Patří mezi nejpoužívanější slitiny v automobilovém průmyslu. Slitina ZE10 je z důvodu velmi dobré tažnosti používána např. na výrobu plechů. Příměsí zirkonia dosáhneme zlepšení mechanických vlastností zejména pevnosti v tahu.

Slitiny Mg-Zn-Cu [4], [16]

Kombinací trojice kovů hořčíku, zinku a mědi dosáhneme dobré tažnosti a vysokoteplotních vlastností. Měď zjemňuje zrna a zinek způsobuje dobrou tažnost a slévatelnost.

2.2.2 Způsob značení hořčíkových slitin [3]

Slitiny se všeobecně označují číselně nebo chemickými značkami prvků, které jsou obsaženy ve slitině.

Číselné značení je určeno příslušnou evropskou normou dle ČSN EN 1753. Jednou z hlavních nevýhod je, že tato norma neudává obsah chemického složení slitiny.

Tab. 4 Druhy slévarenských slitin [4]

Druhy slitin	označení dle ČSN		označení dle normy ASTM	licí proces ¹⁾
	chemické značky	číselně		
MgAlZn	EN-MCMgAl8Zn1	EN-MC21110	AZ81	D
	EN-MCMgAl8Zn1	EN-MC21110	AZ81	S, K, L
	EN-MCMgAl9Zn1(A)	EN-MC21120	AZ91	D
	EN-MCMgAl9Zn1(A)	EN-MC21120	AZ91	S, K, L
	EN-MCMgAl9Zn1(B)	EN-MC21121	AZ91	D, S, K, L
MgAlMn	EN-MCMgAl2Mn	EN-MC21210	AM2	D
	EN-MCMgAl5Mn	EN-MC21220	AM5	D
	EN-MCMgAl6Mn	EN-MC21230	AM6	D
MgAlSi	EN-MCMgAl2Si	EN-MC21310	AS2	D
	EN-MCMgAl4Si	EN-MC21320	AS4	D
MgZnCu	EN-MCMgZn6Cu3Mn	EN-MC32110	ZC63	S, K, L
MgZnREZr ₃₎	EN-MCMgZn4RE1Zr	EN-MC35110	ZEK41	S, K, L
	EN-MCMgRE3Zn2Zr	EN-MC65120	EZK32	S, K, L
MgREAgZr ₄₎	EN-MCMgRE2Ag2Zr	EN-MC65210	EQK22	S, K, L
	EN-MCMgRE2Ag1Zr	EN-MC65220	EQK21	S, K, L
MgYREZr ₅₎	EN-MCMgY5RE4Zr	EN-MC95310	WEK54	S, K, L
	EN-MCMgY4RE3Zr	EN-MC95320	WEK43	S, K, L

1) D=tlakové lití; S=lití do pískové formy; K=lití do kovové formy; L=lití na vytavitelný model
2) RE=vzácné zemin
3) vyšší podíl ceria
4) vyšší podíl neodymu
5) vyšší podíl neodymu a vzácných zemin

V průmyslové praxi se pro označení slitin hořčíku nejčastěji používá systém dle americké normy ASTM. Tato norma pro jednotlivé slitinové prvky používá symboly uvedené v tab. 6. Způsob značení je následující: na první pozici se udává značka hlavního přísadového prvku a následují značky vedlejších přísadových prvků, které jsou srovnány dle velikosti obsahu ve slitině. Číslice za značkou prvků slitiny udává

obsahy přísadových prvků v procentech. Za značkou mohou být další písmena upřesňující podrobnější informace např. tepelné zpracování atd. Příklad označení AZ91 nám značí, že slitina obsahuje 9% hliníku a 1% zinku.

Tab. 5 Značení slitinových prvků dle normy ASTM [15]

Písmeno	Legující prvek
A	hliník (Al)
C	měď (Cu)
E	kovy vzácných zemin (RE)
H	thorium (Th)
K	zirkonium (Zr)
L	lithium (Li)
M	mangan (Mn)
Q	stříbro (Ag)
S	křemík (Si)
W	yttrium (Y)
Z	zinek (Zn)
X	vápník (Ca)
J	stroncium (Sr)

3. METALURGICKÁ PŘÍPRAVA TAVENINY

Metalurgickou přípravou taveniny rozumíme správné natavení všech složek vsázky v přesném procentuálním poměru v příslušné tavící peci za příslušné ochranné atmosféry, která ochrání taveninu proti oxidaci. Po pečlivém natavení, rafinaci, odplynění a zjemnění zrna následuje vlastní lící proces, při kterém se tavenina dopravuje do lící formy opět v ochranné atmosféře. Po odlití taveniny nastává tuhnutí v dutině formy.

3.1 Tavení hořčíkových slitin [3],[4],[6]

Hlavním slévárenským problémem při tavení a lití hořčíkových slitin je vysoký sklon taveniny k oxidaci. Abychom nechtěné oxidaci zabránili, snažíme se taveninu chránit tavicími solemi nebo plynou atmosférou. Tavicí soli se používají od samého začátku lití hořčíkových slitin. Plyné atmosféry jsou v současné době

nejpoužívanější atmosférou a jsou směsí vzduchu, oxidu uhličitého a hexafluoritu síry. Například pro teplotu lití 650 až 705°C se nejčastěji používá atmosféra vzduchu a SF₆ nebo vzduch + CO₂ + SF₆. Pro teploty lití 705°C až 760°C je doporučená atmosféra vzduch + CO₂ + SF₆. Pro snížení vznětlivosti doporučují metalurgové přísadu beryllia 0,005% - 0,2% a vápníku 0,2%. Vyšší přísadou vápníku však zhoršíme odolnost proti korozi [14]. Ochranným atmosférám se více věnuje kapitola 3.2.

Jak už bylo řečeno, hořčík se vyznačuje vysokou afinitou ke kyslíku. Při ohřevu hořčíku na vzduchu probíhá oxidace, která je závislá na teplotě.

- a) Při teplotě do 450°C se vytváří velmi tenká ochranná vrstva oxidu hořečnatého (MgO). Tato vrstva se objevuje pouze na obrobených plochách, protože na ostatních se již vytvořila mnohem tlustší vrstva, vzniklá už při lití reakcí se vzduchem nebo plyny, které se odpařují z formovacího materiálu [14].
- b) Ohříváme-li hořčík na vzduchu nad 450°C, dochází k porušení původní ochranné vrstvy a vyvíjí se pórovitá bílá vrstva MgO, která již nemá žádné ochranné účinky. To je způsobeno rozdílem mezi měrným objemem vznikajícího oxidu a měrným objemem kovové fáze. Zda je vrstva souvislá či nesouvislá popisuje Pilling-Bedworthovo pravidlo, které porovnává poměr měrných objemů vznikajícího oxidu s měrným objemem kovové fáze. Je-li vyšší než 1 je vrstva pokrývající kov souvislá, je-li nižší než 1, vrstva oxidů nemůže pokrýt celý povrch kovu. V případě hořčíku je tento poměr roven 0,79, proto zůstane část povrchu kovu bez ochranné oxidické vrstvy [14].
- c) Při dalším zvyšování teploty dochází k vlastnímu tavení, které začíná při různých teplotách v závislosti na složení slitiny, vždy však končí teplotou 650°C. Rychlost oxidace na volném povrchu taveniny se rychle zvyšuje a po překročení teploty 850°C dochází v okamžiku ke vznícení par hořčíku. Přítomnost oxidické vrstvy je na rozdíl od tavení slitin hliníku spíše na škodu, neboť oxidaci urychluje. Abychom zabránili hoření hořčíkových par je nutné pro manipulaci s tekutým kovem používat krycích solí nebo ochranných plynů [14].

Vsázkové suroviny pro tavení hořčíku jsou do slévárny dodávány v podobě ingotů, viz obr. 5. s požadovaným chemickým složením. Požadované složení se ve slévárnách běžně neupravuje.

Tavící teploty u slitin na bázi Mg-Al záleží na obsahu Al ve slitině: při obsahu 3-5% Al je tavící teplota asi 680°C, ličí pak 630-650°C, při obsahu 9% Al je tavící teplota 650°C a ličí teplota kolem 620-630°C.

Při tavení hořčíkových slitin je vsázka tvořena z: [26]

- 1) Kovové složky – hotové slitiny dodávané hutěmi ve formě ingotů, vratný materiál (vtokové soustavy, nálitky, přetavené třísky), legury.
- 2) Nekovové složky – legující přísady, které se vsázkují ve formě solí mangan – $MnCl_2$, zirkon – K_2ZrF_6 , atd.
- 3) Tavidla (krycí a rafinační soli).

Pro dokonale připravenou taveninu je důležité zabránit její oxidaci během výrobního procesu. Abychom dosáhli určité kvality konečných odlitků, přidává se do ingotů nebo při tavení malé množství beryllia.

K tavení hořčíkových slitin se nejčastěji používají pece indukční kelímkové, elektrické odporové vanové nebo kelímkové. Méně často pak plynové vanové nebo kelímkové, které spalují tekuté nebo plynné palivo.



Obr. 4 Ukázka elektrické odporové sklopné tavící pece PTS [22]



Obr. 5 Ukázka hořčíkové ingotu hořčíkové slitiny [23]

Vyzdívka tavících pecí musí být volena s ohledem na chemickou reaktivitu hořčíku. Pro tavení hořčíku jsou jednoznačně nejvýhodnější pece odporové, viz obr.4. Jejich výhoda spočívá v přesné regulaci teploty v topné komoře, minimální ztrátě tepla a rychlé výměně kelímků. Na rozdíl od hliníku, hořčík nereaguje se železem, proto se hořčíkové slitiny nejčastěji taví v ocelových kelímcích z uhlíkaté nebo nízkolegované oceli bez obsahu niklu. Jejich obsah bývá od 20 do 200kg. Aby

kelímky vydržely žár odporové pece, který vnější stranu kelímku namáhá sáláním topných elementů, plátuje se vnější strana kelímků vrstvou ze žáruvzdorné oceli. Stav těchto kelímků je nutno pravidelně kontrolovat [3].

Pece vanové pro tavení hořčíku bývají často konstruovány jako dvou až tří-komorové, kde jednotlivé komory jsou od sebe odděleny sifonem. První komora je tavící, do ní se vkládá přehřátá vsázka. Druhá slouží k ustálení taveniny a z poslední se odebírá tavenina. Každá komora má zvláštní přívod ochranné atmosféry. Pro části, které jsou v přímém kontaktu s taveninou, jako např. vyzdívka pece a lící pánve, nelze v žádném případě použít vyzdívkové materiály na bázi křemičitanů. Používá se keramika na bázi oxidů hořčíku a magnezit (MgO) [3].



Obr. 6 Indukční kelímková pec ve firmě Explat [9]



Obr. 7 Ochranná atmosféra taveniny slitiny hořčíku AZ91 [9]

3.2 Ochranné atmosféry u hořčíkových slitin [3], [4]

V dnešní době se zabráňuje oxidaci taveniny pomocí rafinačních a krycích solí. U moderních tavících agregátů se k ochraně hladiny používají již výhradně plynné atmosféry, které vytvoří téměř dokonalou ochranu hladiny roztaveného kovu.

3.2.1 Ochrana taveniny pomocí soli (tavidel) [3], [4], [14]

Ochranná atmosféra v podobě krycí soli (tavidla) se používala již od samého začátku lití hořčíkových slitin. Bylo zapotřebí zabránit spojení taveniny s atmosférou. Pokud by nebyla zajištěna dostatečná ochrana hladiny taveniny, bylo by tavení a následné odlití prakticky nemožné neboť by došlo k hoření hořčíkových par. Složení krycích solí se postupně měnilo a upravovalo na základě poznatků, jakým způsobem ovlivňovali taveninu a tím i konečnou kvalitu odlitků.

Krycí soli jsou tvořeny směsí chloridu, fluoridů vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku. Prvními tavícími přísadami byly např.: NaCl (chlorid sodný) a $MgCl_2$ (chlorid hořečnatý). Jejich použitím se na hladině vytvoří viskózní souvislá vrstva, která se odstraní bezprostředně před litím. $MgCl_2$ účinně absorbuje MgO a vytváří hustou kaši, která klesá ke dnu tavícího kelímku. Nevýhodou je, že pokud tavenina není před odléváním zbavena zbytků chloridů $MgCl_2$, potom má výsledný odlitek zvýšenou náchylnost ke korozi.

Postupem času byly vyvinuty speciální krycí soli neobsahující chloridy, ale přesto vytvářejí velice viskózní krycí vrstvu na povrchu taveniny. Jsou to soli na bázi bóru (B_2O_3 , - $Na_2B_4O_7$), které se používají prakticky dodnes. Všechny používané typy krycích solí mají vyšší bod tání než je teplota slitiny, tím tvoří nenatavenou krycí vrstvu, která se před litím stáhne.

Některé typy krycích solí jsou těžší, než slitiny hořčíku, z toho důvodu klesají ke dnu roztavené lázně a musí být během tavby doplňovány. Některé ze složek těchto solí mají vlastnost vázat vměstky a provádět tak i rafinaci taveniny. Tyto soli pak nazýváme rafinační, odstraníme jimi nečistoty oxidů a chloridů, které se do taveniny nejčastěji dostávají v průběhu tavby. Rafinační soli obsahují zpravidla MgF_2 , pro doplnění se používá např. NH_4Cl , NH_4HF_2 , B_2O_3 . U žádné z uvedených složek nedochází k jejímu natavení. Rafinační soli se používají ve fázi úplného natavení vsázky při intenzivním míchání taveniny.

Při odlévání taveniny je nutné pamatovat na to, že část krycích solí propadla taveninou na dno kelímku, kde vytvořila usazeninu, která je pro výrobu odlíku naprosto nevhodná. Z toho důvodu musí v kelímku při odlévání vždy zůstat část taveniny spolu s nečistotami a vměstkami.

Pro přípravu taveniny u slitin hořčíku jsou v praxi používány tavidla, která lze dle jejich funkce rozdělit:

- 1. Tavidla pouze krycí, které vytvoří souvislou vrstvu na hladině kovu** - u tohoto druhu tavidel požadujeme značnou tekutost, aby došlo k řádnému pokrytí hladiny taveniny, zároveň je nutná určitá viskozita, aby se vytvořená krycí vrstva dala snadno odstranit.
- 2. Tavidla pouze k čištění (rafinaci) taveniny** - u těchto druhů tavidel požadujeme malou povrchovou aktivitu k tavenině. Při vysoké teplotě by tavidla měla mít dobrý účinek na smáčení vměstků v tavenině, avšak nesmí smáčet taveninu.

Musí mít vhodné chemické a fyzikální vlastnosti, aby odstranila při rafinaci plynové, kovové i nekovové vměstky vzniklé během tavby. Po rafinaci s pohlcenými vměstky musí zůstat na dně kelímku. Oproti krycím tavidlům musí mít o něco vyšší hustotu.

- 3. Tavidla, které mají schopnost krýt a rafinovat taveninu** - tato tavidla musí být schopna na povrchu vytvořit souvislou tenkou krycí vrstvu, ale nesmí být příliš tekutá. V praxi se používají velmi často.

Dle chemického složení lze tavidla dělit do dvou základních skupin:

- **tavidla bezchloridová:** MgCl_2 , KCl , NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , CaF_2 ;
- **tavidla chloridová:** AlF_3 , MgF_2 , Na_2AlF_6 , B_2O_3 .



Obr. 8 Krycí a rafinační sůl [9]

3.2.2 Ochranné atmosféry inertních plynů [3], [4], [14]

Druhým způsobem bránění přístupu vzduchu k tavenině hořčíku je použití ochranné atmosféry. Nad hladinu taveniny se přivádí směs plynů, které s hořčíkem reagují tak, že brání vzniku oxidů a tím tak nechtěné oxidaci. Používají se ochranné atmosféry plynů jako např.: SO_2 (oxid siřičitý), SF_6 (fluorid sírový), CO_2 (oxid uhličitý), N_2 (dusík) a Ar (argon). Prvním známým postupem bylo použití plynu SO_2 . Nevýhodou tohoto používaného plynu byl silný zápach obtěžující obsluhu a uvolňování kyselinotvorných oxidů síry, což mělo za následek rychlejší opotřebování výrobního zařízení. Z tohoto důvodu byly tyto postupy koncem sedmdesátých let nahrazeny nezapáchajícím SF_6 .

Do nedávna se nejčastěji používala směs ochranných plynů se vzduchem. Tato směs obsahovala 0,2-0,3% SF_6 s nebo bez přídavku CO_2 . Pro svou účinnost a nenáročnost na manipulaci ve spojení se zdravotní nezávadností byla tato technologie používána až do konce minulého století. Výzkumy však prokázaly negativní vliv SF_6 na oteplování ovzduší (1kg emisí SF_6 je srovnatelný s 26,5 tunami emise CO_2), tento nepříznivý vliv je umocněn tím, že SF_6 má velmi dlouhou životnost v atmosféře (až 3200let).

Reakcí na tento výzkum byl návrat k používání SO_2 a vývoji technologického zařízení na lepší ochranu obsluhy. Zároveň se zahájil i výzkum nových ochranných atmosfér, při kterém se vyšlo z velmi dobré zkušenosti ochrany taveniny fluorem. První zkoušky se prováděli přímo s průmyslově vyrobeným SO_2F_6 , který by měl taveninu hořčíku chránit podobně jako již dříve používaný SF_6 . Závěrečný výzkum však ukázal, že je velmi toxický a bylo by zapotřebí vysokých nákladů na odlučovače a na dodržení současných ekologických standardů, z toho důvodu se od použití SO_2F_6 ustoupilo.

Zkoumán byl i plyn BF_3 (fluorid boritý), ukázalo se, že je stejně účinný jako SF_6 . Od jeho použití se však ustoupilo kvůli jeho toxicitě, reaktivitě a i vysoké ceně.

Za ochrannou atmosféru lze použít krom oxidů i síran hořečnatý, k jeho vzniku je vždy zapotřebí i určitého množství kyslíku. Ten má schopnost se při teplotách nad 700°C obnovovat, což přináší možnost dlouhodobého ochranného účinku. Ochranná vrstva vzniká kombinací složek síranu hořečnatého (MgSO_4) a oxidu hořečnatého (MgO), je navíc méně náchylná k porušení své celistvosti, neboť vyšší měrný objem MgSO_4 kompenzuje menší měrný objem MgO . Nevýhody této ochrany jsou opět ekologického rázu.

V současné době vývoj přinesl několik organických látek schopných vyhovět jak požadavkům na dobrou ochranu taveniny, tak i ekologickým požadavkům. Jde o látky na bázi hydrofluoruhlíků (HFC) a hydrofluoroesterů (HFE). Řada zkoušek prokázala schopnost HFC účinně chránit čistý Mg i řadu jeho slitin. Jeho cena je v porovnání s SF_6 třetinová. HFC je bezpečný při pokojové teplotě netoxický, nezápalný a také nemá korozní účinky. HFE se ukazuje být z ekologického hlediska ještě výhodnější, neboť jejich globální potenciál oteplení je velmi kladný a doba jejich setrvání v atmosféře kratší.

3.3 Metalurgické ošetření taveniny

3.3.1 Rafinace taveniny hořčíkových slitin [22], [26]

Rafinace se provádí za účelem odstranění nekovových částic, vodíku a nežádoucích příměsí taveniny před odléváním. Provádí se nejčastěji rafinačními solemi, (tyto sole propadávají roztaveným kovem a vážou na sebe nečistoty ve formě oxidů), popřípadě odplyněním. Pokud při tavení hořčíkových slitin používáme ochrannou atmosféru krycí soli, potom se nejčastěji používají soli, které taveninu chrání před oxidací a současně ji zbavují nečistot.

Tavenina může obsahovat nežádoucí příměsi:

- nekovové příměsi, tj. hlavně zbytky tavidel v podobě jemně rozptýlených vměstků $MgCl_2$, $NaCl$, $CaCl_2$, MgO ;
- kovové příměsi - Fe, Ni;
- tavenina může obsahovat také rozpuštěné plyny, u hořčíkových slitin se nejčastěji vyskytuje vodík.

Postup čištění taveniny je následující: na povrch taveniny se nasype vysušená sůl (1% hmotnosti taveniny), která propadává na dno tavícího kelímku a váže na sebe nečistoty. Tavenina je čistá tehdy, až je její povrch zrcadlově čistý.

- Rafinace nekovových příměsí** [22] - k rafinaci mohou sloužit roztavená tavidla. Rafinační sůl, která musí mít smáčecí a absorpční schopnost vůči zbytkům krycí soli, oxidům, nitridům a dále musí mít schopnost pokrýt hladinu taveniny před oxidací. Aby došlo k odstranění převážné většiny příměsí je nutno, aby tavenina cirkulovala a měla teplotu nad 730°C.
- Rafinace kovových příměsí** [22], [26] - při tavení hořčíku se do taveniny dostávají také nežádoucí kovové prvky, zejména železo a nikl. Silnou oxidovatelnost při tavení a lití by mohl způsobit neodstraněný draslík, nežádoucí je i přítomnost mědi. K rafinaci taveniny od kovových příměsí přispívají různé typy filtrů, které slouží k odstranění větších nekovových částic. Filtry bývají síťové, zrnité nebo keramické destičky s otvory. Nejčastěji se umísťují do vtokových soustav, aby se zachytilo co nejvíce nečistot ještě než se tavenina dostane do dutiny formy.

- c) **Rafinace rozpuštěných plynů v tavenině** [22] - u hořčíkových slitin se potýkáme s odstraněním vodíku z taveniny, který při větším množství způsobuje plynovou porezitu. Tomuto jevu lze zabránit odplyněním taveniny před odlitím.

1. Odplynění taveniny přidáváním tuhých látek reagujících s vodíkem

[22] - do taveniny se přidává vápník, který s vodíkem reaguje a tím jej odstraňuje z taveniny. Odlitky, u kterých byl použit pro odstranění vodíku vápník, mají větší pevnost než odlitky, u kterých vodík odstraněn nebyl. Vápník také snižuje oxidovatelnost tekutého kovu.

2. Odplynování taveniny probubláváním směsí netečného plynu [22] - za

netečný plyn je považován takový plyn, který nereaguje ani s plynem rozpuštěným v kovu, ani s kovem samotným a ani se v kovu nerozpouští. Tyto tři předpoklady pro hořčíkové slitiny splňuje pouze argon. K profukování argonem dochází při teplotě taveniny cca 750°C. Odstranění plynů z taveniny umožňuje rozdíl parciálních tlaků mezi probublávajícím plynem a plynem obsaženým v tavenině. Parciální tlak profukovaného plynu je zpočátku roven nule, tzn., že bublinka tvoří vzduchoprázdňý prostor. Oproti tomu tlak plynu v tavenině má nenulovou hodnotu, proto vodík rozpuštěný v kovu vnikne do bublinky netečného plynu během vzájemného styku obou plynů. Vodík bude do bublinky inertního plynu vnikat do doby, dokud se parciální tlaky nevyrovnají. Pro co nejdokonalejší odplynění taveniny je nutné, aby plyn procházel taveninou dostatečně dlouhou dobu.

3. Odplynování taveniny probubláváním směsí aktivního plynu [22] - za

aktivní plyn považujeme takový plyn, který reaguje s kovem v lázni nebo rozpuštěným plynem během svého průchodu taveninou. Aby takové plyny byly použitelné, nesmí se rozpouštět v tavenině, ani se nesmí rozpouštět jeho případné zplodiny. Pro hořčíkové slitiny je takovým plynem chlór. Při profukování chlórem dochází k reakci hořčíku s chlórem, při které vzniká chlorid $MgCl_2$. Jelikož teplota tání tohoto chloridu je 720°C a v zniklý chlorid má vybublávat z taveniny, je nutná teplota taveniny při chlorování cca 780°C. Pokud by teplota chlórování byla nižší, docházelo by ke vzniku tuhých částic chloridu hořečnatého, který znesnadňuje vytvoření krycí vrstvy tavidel na hladině. Při příliš vysoké teplotě dochází k rozředování

tavidla na hladině kovu. Odstranění vodíku z taveniny umožňuje vznikající jemná suspenze chloridu hořečnatého. Tato suspenze je účinnější, než když se $MgCl_2$ přivede ve formě tavidla. Tato jemná suspenze také z taveniny odstraňuje oxidy a nitridy. Chlór se do taveniny zavádí ve formě plynů a doba chlórování je dána odzkoušenou normou. Pokud se však tato doba a rychlost chlorování překročí, dojde ke zhrubnutí zrna ve slitině. Odplynování chlórem má řadu variant, lze probublávat samostatně chlórem, popřípadě i řadou jiných chloridových plynů. Použití chlóru je velice náročné a nákladné z ekologického hlediska a z hlediska ochrany pracovníků.

- 4. Odplynění taveniny snížením parciálního tlaku [22]** – další možností, jak odstranit rozpuštěné plyny z taveniny, je zbavit atmosféru nad taveninou toho plynu, který chceme odstranit z taveniny. Do ní pak bude tento plyn unikat, dokud se parciální tlaky plynu v tavenině a nad její hladinou nevyrovnají. Pokud se provádí pravidelná výměna ochranné atmosféry nad hladinou taveniny, např. netečného plynu, lze taveninu zcela odplynit.
- 5. Odplynění taveniny odstáním [22]** – tato metoda využívá toho, že snižováním teploty klesá rozpustnost plynu v kovu. Nechá-li se tavenina odstát při teplotě blízké varu, kdy odcházení plynů nebrání ztuhlá struska na hladině kovu, snižuje se tak množství plynu v tavenině. Odplynění taveniny odstáním je velice zdlouhavé a málo účinné, proto se v praxi používá jen velmi zřídka.
- 6. Odplynění taveniny vibračním chvěním [22]** – částice kovu se začnou chvět různou rychlostí. V prostoru taveniny dojde k jejich vzájemnému oddělení a tím se mezi nimi vytvoří vakuum. Vzniká prostor s nulovým parciálním tlakem, do něhož vnikají atomy plynu rozpuštěného v tavenině. Tam přejdou do molekulární formy a mohou vznikat bublinky. Ty již po zmizení volného prostoru zpátky nedifundují do taveniny a mohou vyplout nad hladinu.

3.3.2 Zjemnění zrna u hořčíkových slitin [22]

Stejně jako u všech druhů slitin, tak i u slitin hořčíku, ovlivňuje velikost zrna mechanické vlastnosti odlitků. Zjemněním zrna dosáhneme lepší pevnosti v tahu. Dále nám jemnozrnná struktura zlepšuje obrobitelnost a tvářitelnost výsledného odlitku.

Každá hořčíková soustava je charakteristická svou strukturou (velikostí zrna). Soustavy obsahující 0,5% zirkonia mají jemnozrnnou strukturu už bez zjemnění a úpravy zrna. Slitiny, u kterých je nezbytně nutné zjemnit zrno, jsou: Mg-Al-Zn a Mg-Mn.

Zjemnění zrna lze u slitin hořčíku dosáhnout několika způsoby:

- a) Zjemnění zrna pomocí látek, které do taveniny uvolňují uhlík [3], [22]** - zkoušky prokázaly, že přítomností uhlíku v tavenině hořčíku dojde ke značnému zjemnění zrna. Uhlík se do taveniny přidává jako krystalizační zárodek v podobě očkovacích tablet hexachlorethanu C_2Cl_6 . Očkuje se ponorným zvonek při teplotách 750°C. O čkování se v praxi provádí ještě před rafinací.

Zjemňovat zrno lze i pomocí uhličitanu hořečnatého $MgCO_3$, ten se nejčastěji používá u slitin na bázi Mg – Al. Nevýhodou při použití uhličitanu je jeho náchylnost k navlhání, tudíž hrozí nebezpečí naplynění.

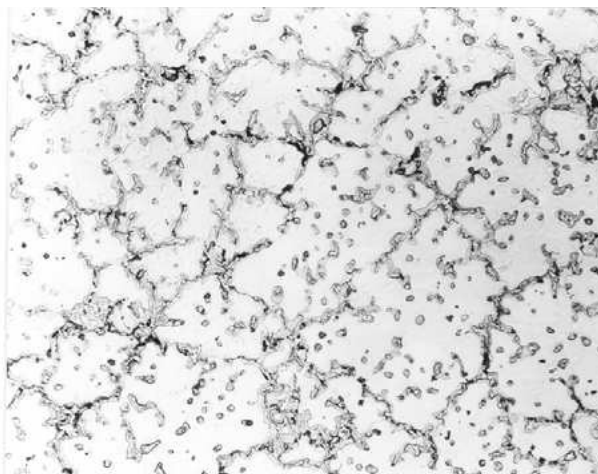
Zjemnění zrna lze dosáhnout také pomocí oxidu uhličitého CO_2 . Uhlík může být do taveniny zaváděn také ve formě grafitu. U této metody nevznikají látky, které znečišťují taveninu, což je velmi výhodné.

Další způsob, kterým lze do taveniny hořčíku zavádět uhlík, je pomocí látek na bázi chloridu uvolňujícího uhlikaté chemické sloučeniny. Tato metoda již byla částečně zmíněna při odplynování taveniny. Výhodou této metody je, že dochází najednou k dvojímu účinku, k odplynění a zjemnění zrna. K této metodě je zapotřebí směs chlóru s 0,25% tetrachlormetanu CCl_4 .

- b) Zjemnění zrna přehřátím [22]** - tento způsob je vhodný pro slitiny typu Mg – Al – Zn. Zjemnění zrna se provádí po skončení rafinace taveniny, tavenina se ohřeje na teplotu 850°C – 900°C a poté následuje výdrž na této teplotě cca 10 -20 minut. Tím dojde ke zjemnění zrna. U tohoto typu slitin dochází k tvorbě nespecifikovatelných krystalizačních zárodků, u kterých nedochází při nižších teplotách k jejich vylučování, čímž vznikne pouze hrubozrnná struktura. Ke

vzniku jemnozrné struktury je zapotřebí taveninu přehřát a udržovat ji na již zmíněné teplotě 850°C – 900°C, tím dojde k vylučování krystalizačních zárodků a ke zjemnění zrna. Teplota 900°C se nesmí překročit, protože při teplotě 950°C dochází při dlouhodobém přehřívání ke zhrubnutí zrna. Účinek zjemňování mizí s časem při udržování na nižších teplotách. Proto se musí čas mezi přehřátím a litím, co nejvíce zkrátit. Tato metoda je velice jednoduchá, ale přináší s sebou řadu nevýhod. Vysoké teploty vedou k rychlému opotřebení tavicích pecí a licích kelímků, zvyšuje se náchylnost k okysličení taveniny a roste energetická náročnost.

- c) **Zjemnění zrna přidáním vápníku** [22] - přísadou vápníku lze také částečně ovlivnit vznik jemnozrné struktury. U této metody se vápník zavádí v podobě vápnickových směsí pod hladinu roztaveného kovu ponorným zvonem.
- d) **Zjemnění zrna kovovým sodíkem** [25] – tato metoda je vhodná pro slitiny AZ91. Nevýhodou je, že hořčík i sodík jsou kovy značně reaktivní a při reakcích s kyslíkem se snadno vzněcují. Sodík navíc prudce rozkládá vodu a uvolňuje vodík. Přípravě slitin hořčíku modifikovaných sodíkem je nutné věnovat zvýšenou pozornost. Jako ochranný plyn se používá argon, který kryje taveninu a chrání ji před vznícením. Vsázku tvoří ingoty slitiny AZ91 a sodík. Na obr. 9 a 10 je uvedeno srovnání struktury slitiny AZ91 ve stavu před a po zjemnění sodíkem.



Obr. 9 Struktura slitiny AZ 91 bez zjemnění [25]



Obr. 10 Struktura slitiny AZ 91 po zjemnění sodíkem [25]

- e) **Zjemnění zrna zavedením chloridu železa** [3],[22] - tato metoda vychází z teorie, že krystalizační zárodky se v tavenině tvoří na podkladě železa. Železo se zavádí ve formě chloridu železitého FeCl_3 , který při teplotě 800°C vytvoří v tavenině zárodky železa. Zmíněnou metodu nelze použít z důvodu vzniku elektrochemické koroze materiálu.



Obr. 11 Očkovací tableta pro slitiny hořčíku [9]

3.4 Přeprava roztaveného kovu [26]

Doprava tekutého kovu z tavicí pece do forem, popř. do licích strojů musí být zajištěna tak, aby tavenina nepřišla do styku s okolní atmosférou.

Pokud pec obsahuje pevnou nádrž pro roztavený kov, pak se z nádrže musí tavenina odčerpat do licí pánve, ve které bude přemístěna k licímu stroji. K vyčerpání taveniny z pece se používají různé systémy, např. přetlak plynů nad hladinou, elektromagnetické a ponorné rotační pumpy. Tyto systémy umožňují také přesné dávkování taveniny.

Pokud tavenina při přelévání přichází do styku s okolní atmosférou, je nutné ji ochránit. K těmto účelům se používají plyny uvolněné sírou. Při odlévání se nasype sirný květ (prášková síra), který se zapálí a do vzniklého dýmu se litím přes hubičku pánve provádí odlévání.

3.5 Způsoby odlévání [1], [3]

Slévatelnost slitin hořčíku je poněkud horší než u slitin hliníku. Jeho měrná tepelná kapacita přepočtená na jednotku objemu, je velmi malá a v důsledku toho kov ve formě velmi rychle houstne a tuhne, hlavně v místech, kde nedochází

k protékání kovu. Vlivem víření taveniny se tvoří bublinky povrchově okysličené, které snižují kvalitu taveniny. Z těchto důvodů je nevyhnutelné takové rozvedení vtokové soustavy, aby se forma plnila nejlépe spodem, pokud možno rychle a zcela klidně, bez nejmenšího víření.

Technologie odlévání se volí v závislosti na požadovaném konečném stavu odlitku. Mezi hlavní faktory ovlivňující volbu technologie odlévání patří kvalita povrchu a rozměrová přesnost odlitků, množství vyrobených kusů, mechanické vlastnosti odlitků, další zpracování atd. V současné době se můžeme setkat s nesčetným množstvím technologií odlévání hořčíkových slitin. Nejčastěji se hořčík odlévá gravitačním litím (do pískových a kovových forem), litím pod tlakem (nízkotlaké a vysokotlaké), metodou Squeeze casting a dále metodou SEMI SOLID METAL (SSM) [15].

3.5.1 Gravitační lití do pískových forem [1], [3]

Tato technologie se v dnešní době používá v podstatně menším měřítku než tlakové lití, a to převážně v kusové a malosériové výrobě speciálních odlitků. V České republice máme jedinou slévárnu hořčíku ve střední Evropě, která využívá této metody pro zhotovení odlitků z hořčíkových slitin, např. disky kol ultra lehkých letadel, rámy a kryty profesionálního nářadí, držáky sedadel atd.

U gravitačního lití lze za problém považovat špatnou schopnost dosazování kovu do dutiny formy při tuhnutí, což je způsobeno širokým intervalem tuhnutí a malým dosazovacím tlakem (hydrostatickým tlakem), z toho důvodu se nevyžaduje ani velká pevnost formy.

Původně se lití provádělo pouze do sušených pískových forem, neboť ve styku s vlhkým pískem se hořčík velmi rychle rozkládá a často se i vznítí.

V dnešní době se od lití do sušených forem upouští a pískovou formovací směs tvoří vlhký křemičitý písek, voda, bentonit a síra. Vlhkost písku musí být udržována co nejmenší a písek pěchován velmi slabě, tak aby forma zůstala zcela měkká. Některé firmy doporučují písek syntetický skládající se z čistého, ne příliš jemného křemičitého písku s přísadou vazných látek hlinitých. K zamezení reakce hořčíku s vlhkostí písku se do forem přidává 3 až 10% sirného květu a 0,5 až 1% kyseliny borité. Čím je vyšší teplota lití nebo čím je odlitek silnostěnnější, tím více je potřeba síry, aby se zamezilo hoření kovu ve formě. Pro dosažení kvalitních odlitků se do

formovacích směsí také přidává přísada fluoridu amonného nebo kyseliny borité, čímž se dosahuje dobře vyplněné formy.

Licí formy se poprašují lykopodiem, případně vyhlazují mastkem a nakonec poprašují sirným květem, viz obr. 12.

Jádra mohou být v mnoha případech též nesusšená, z podobné formovací směsi jako forma. Více namáhaná jádra vyrábějí sušená z křemičitého písku, viz obr. 13.

U odlitků litých do pískových forem kolísá pevnost, neboť se v odlitcích vyskytují místa nestejně krystalizace a mikroskopické póry. Z těchto důvodů pokud je zapotřebí u odlitků vyšší pevnosti, je nutné odlitek podrobit tepelnému zpracování (vytvrzování), nebo je vyrobit jinou technologií.



Obr. 12 Část formy z křemičitého písku [9]



Obr. 13 Jádro vkládané do pískové formy [9]

3.5.2 Gravitační lití do kovových forem [1], [23]

Odlitky vyrobené touto technologií vykazují vyšší rozměrovou přesnost a lepší mechanické vlastnosti. Lití do kovových forem se používá při větším počtu odlitků ve velkosériové a hromadné výrobě. Použitelnost tohoto lití je velmi široká, ovšem výběru vhodných odlitků je třeba věnovat velkou pozornost.

Životnost kovových forem je různá podle druhu odlévané slitiny a podle materiálu formy. Při lití hořčíkových odlitků o hmotnosti několika set g do ocelových forem se dosahuje životnosti až 750 000 odlitků. Samozřejmě velkou roli hraje i tvar odlitku a tloušťka jeho stěny. K lití do ocelových forem se nejčastěji používají slitiny s vysokým obsahem hliníku např. slitina AZ91.

Kovové formy jsou znehodnocovány především tepelnou únavou povrchu formy. Na povrch formy působí střídavě zatěžující teploty, kterým musí forma odolávat. Na povrchu formy se po určitém množství licích cyklů objeví drobné trhlinky, které se

postupně zvětšují, zhoršují tak vzhled a kvalitu povrchu odlitků. Této síti trhlin se říká mapování.

Mapování kovových forem vzniká již zmíněným střídavým tepelným namáháním, které působí na povrch formy při každém licím cyklu. Při styku s teplým kovem se povrch formy rychle ohřeje na teplotu značně vyšší, než je teplota ostatního materiálu formy. Tím nám vzniká v povrchové vrstvě značné napětí v tlaku, protože tato vrstva má snahu zvětšovat svůj objem vlivem teplotní roztažnosti, avšak ostatní části formy tomu zabraňují.

Při výběru materiálu formy je nutné kompenzovat uvedené jevy vhodnou volbou materiálu. Především je třeba volit materiály s malým součinitelem tepelné roztažnosti.

Při lití musí být kovová forma udržována na správné teplotě asi 350°C, teplota musí být ve všech místech formy stejná z důvodu rovnoměrného tuhnutí kovu. Vnitřní povrch formy se natírá směsí z plavené křídý a kyseliny borité, která přispívá k dobrému vyplnění dutiny formy. Tloušťkou nátěru lze částečně regulovat rychlost ochlazování různých míst a tím zabránit tvoření dutin, popř. trhlin v odlitku způsobených smršťováním.

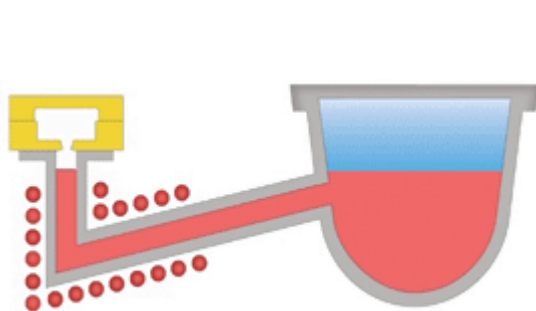
Lití roztaveného kovu probíhá buď zespodu, často i větším počtem vtoků odbočujících od hlavního vtokového kanálu, nebo může lití probíhat i shora. V takovém případě musí být forma sklopná, viz obr. 14. Začíná se plnit v šikmé poloze a během lití se forma staví, aby bylo proudění kovu klidné a rovnoměrné. Výhoda sklopného lití je dána klidným průběhem plnění dutiny formy, při kterém nedochází k nechtěnému víření taveniny, z tohoto důvodu jsou sklopné formy pro slitiny hořčíku velmi vhodné a často používané.



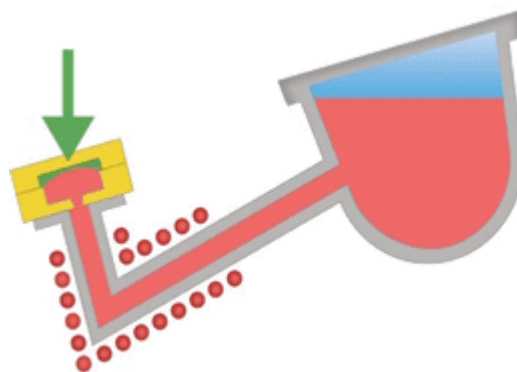
Obr. 14 Ukázka sklopného licího stroje [28]

V dnešní době dochází k modernizaci a modifikaci nejrůznějších technologií a metod lití hořčíkových slitin. Mezi takto vzniklé technologie lze zařadit i metodu T-mag casting process, viz obr. 17, která je postavena na principu sklopného lití. Tato technologie byla vytvořena speciálně pro gravitační odlévání slitin hořčíku do kovové formy. Značnou výhodou této metody je konstrukce stroje. Stroj obsahuje tavící pec, která je propojena licí trubicí s dutinou formy. Stroj tedy umožňuje tavit a odlévat roztavený kov v jednom zařízení, což je u hořčíkových slitin nesporná výhoda. Tavící pec je chráněna ochrannou plynou atmosférou.

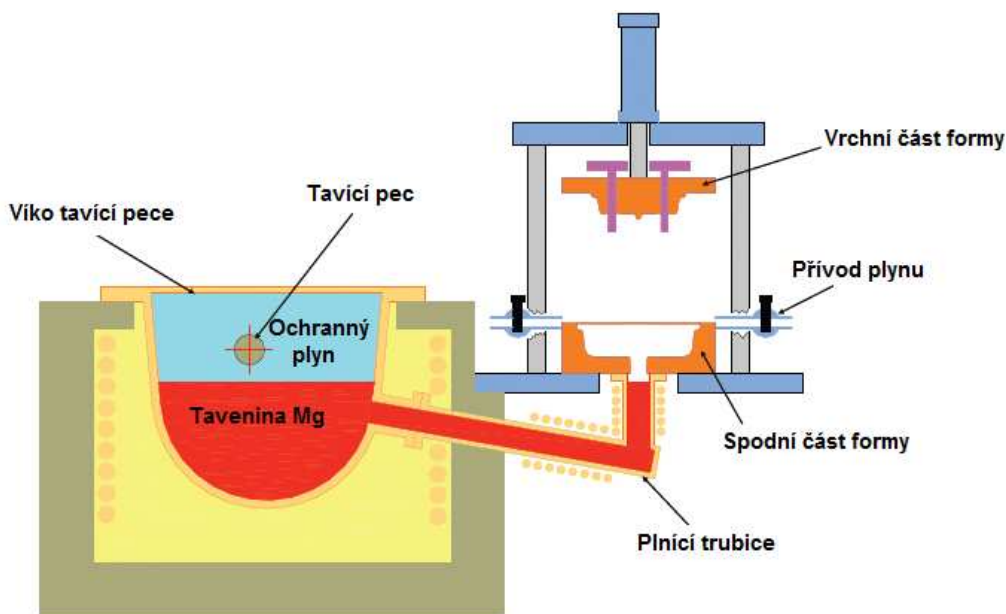
Pokud se stroj nachází v klidové - horizontální poloze, viz obr. 15, slitina roztaveného hořčíku pouze leží v přepravující trubici pod dutinou formy. Pokud dochází k odlévání, stroj se naklápí kolem své horizontální osy při kontrolovatelné rychlosti a roztavený hořčík naplní formu zespodu, viz obr. 16. Naplňování formy zespodu zajišťuje klidné plnění taveniny do dutiny formy proti plnění u metod lití pod tlakem, kde dochází k velkému víření kovu. Když se dosáhne naprogramovaného úhlu rotace (tento úhel je neprogramován tak, aby došlo k naplnění celé dutiny formy), stroj se zastaví. Když tuhnutí přejde do meze částečně ztuhlého odlitku, tj. kdy je kov v dutině formy dostatečně ztuhlý, aby nedošlo k jeho odtoku do tavící pece, stroj se začne naklápět zpátky do horizontální polohy a hladina kovu se opět ustálí pod spodní částí formy. Hotový odlitek se odebere ručně nebo je vyhozen z formy vyhazovači [21].



Obr. 15 Horizontální poloha stroje (klidová) [21]



Obr. 16 Pracovní poloha stroje (licí) [21]



Obr. 17 Schéma stroje pro metodu gravitačního lití do kovových forem T-mag [21]

3.5.3 Nízkotlaké lití [15], [24]

Tato metoda používá pro plnění taveniny do dutiny formy přetlaku ochranného plynu působícího na taveninu. Za výhody nízkotlakého lití můžeme považovat možnost ovládání rychlosti lití, klidné plnění formy, vznik vyššího lícího tlaku, plnění formy přímo ze stávající taveniny, minimalizace vratného materiálu, odlitky jsou blízké konečné kontuře, možnost použití pískových jader, zalévání vložených dílů, možnost rozsáhlé automatizace, popř. vysoká produktivita odlévání použitím vícenásobného osazení formy.

Toto lití se značně podobá metodě lití pod tlakem s teplou lící komorou, rozdíl je však v rychlosti plnění formy (asi $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) a použitém tlaku ($0,03 - 0,5 \text{ MPa}$). Tlak je vyvozován ochranným plynným médiem, které chrání taveninu před oxidací. Nejprve se tavenina nízkým tlakem ochranného plynu ($0,02 - 0,06 \text{ MPa}$) dostává do dutiny formy pomocí plnicí trubice, jakmile je forma z větší části naplněná, zvýší se tlak plynu na plnou hodnotu a setrvá na ni tak dlouho, dokud odlitek nez tuhne.

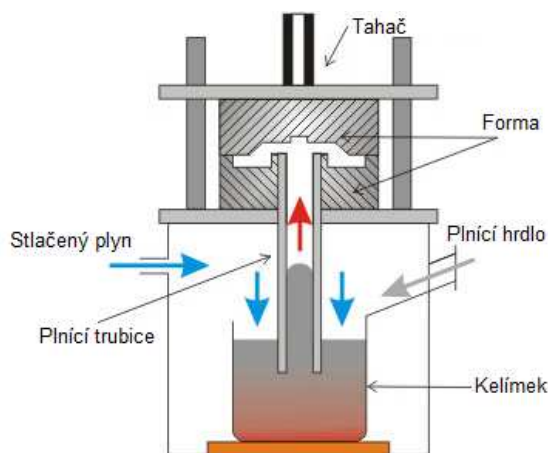
U této metody odpadá vtoková soustava i nálitek, čímž využití tekutého kovu obvykle dosahuje 90% - 95%. Používá se všech druhů forem a však nejčastěji forem kovových. Udržovací pec je součástí nízkotlakého stroje a je situována pod dutinou formy. Kovová forma je přehřátá na pracovní teplotu cca 300°C a po celou dobu pracovního cyklu je temperována, líc formy je ošetřen ochranným nástřikem

(nátěrem). Kovová forma je dělená, kde jedna část je pevně spojena k plnicí trubici a druhá je připojená na pohyblivé ústrojí (desku) stroje. Při otvírání formy je odlitek unášen pohyblivou částí a vyhazovače z ní uvolní (vyhodí) odlitek.

Získané odlitky mají tloušťku stěn nejčastěji od 8 do 30 mm, vyznačují se dobrou kompaktností, hutností materiálu bez vnitřních vad typu porezita. Na formy v provozu nejsou kladeny tak vysoké požadavky jako při vysokotlakém lití. Metoda nízkotlakého lití se používá především pro výrobu odlitků z lehkých slitin, které jsou symetrické kolem osy rotace (Mg kola ze slitiny MgAl9Zn1), ale také pro odlitky pístů nebo bloků motorů.



Obr. 18 Nízkotlaký lící stroj AL10-7 SC [28]



Obr. 19 Princip stroje pro nízkotlaké lití [38]

3.5.4 Vysokotlaké lití [3], [23], [24], [33]

Naprostě převažující technologie výroby hořčíkových odlitků je tlakové lití. Odlitky lité pod tlakem do kovových forem mají vysokou rozměrovou přesnost a kvalitní hladký povrch.

Princip technologie vysokotlakého lití spočívá ve vstřikování taveniny do dutiny formy pod vysokým tlakem (2 - 500MPa), což umožňuje vyrábět tenkostěnné, tvarově velmi členité odlitky s vysokou rozměrovou přesností a kvalitou povrchu (u slitin hořčíku je možné odlévat tloušťku stěn cca 1,3mm).

Mezi výhody lití pod tlakem patří vysoká produktivita, vysoká rozměrová přesnost, vysoká kvalita povrchu, jemnozrnná struktura, možnost vyrobit tenkostěnné a tvarově složité výrobky [15].

Lití pod tlakem má i řadu nevýhod. Kromě vysokých nákladů na výrobu tlakové lící formy a pořízení tlakového stroje, je značnou nevýhodou této technologie vnitřní

porezita odlitků. Velká rychlost proudění taveniny v zářezu vtokové soustavy tlakové formy ($40 \text{ až } 90 \text{ m.s}^{-1}$) přispívá k turbulentnímu proudění taveniny, proudící tavenina uzavírá určitý podíl atmosféry, který už nemůže uniknout a zůstává uzavřen v odlitku. Vysokotlaké odlitky nemohou být vzhledem k porózitě tepelně zpracovávány a nejsou vhodné pro svařování [15].

Pracovní cyklus se skládá z několika kroků: Uzavření tlakové licí formy, dávkování taveniny do licí komory stroje, stlačení taveniny pístem v licí komoře a následné vstříknutí taveniny do dutiny formy, tuhnutí odlitku za působení tlaku, otevření formy a vyjmutí hotového odlitku z dutiny formy, ošetření líce formy a její opětovné uzavření.

Technologie vysokotlakého lití používá dělené kovové formy s kovovými jádry (pevnými i pohyblivými). Tlakové licí formy i jádra jsou zhotoveny nejčastěji z nástrojové oceli určené pro práci za tepla (ČSN 19 552, legované chromem-molybdenem-křemíkem-vanadem). Skutečnost, že hořčík nereaguje s kovovými formami tak intenzivně jako hliník, zajišťuje vyšší životnost forem a umožňuje dělat formy s menšími úkosy.

Forma musí být během pracovního cyklu temperována, z tohoto důvodu má každá forma systém temperančních kanálů, kterými protéká temperanční médium, které zabezpečuje potřebnou pracovní teplotu formy.

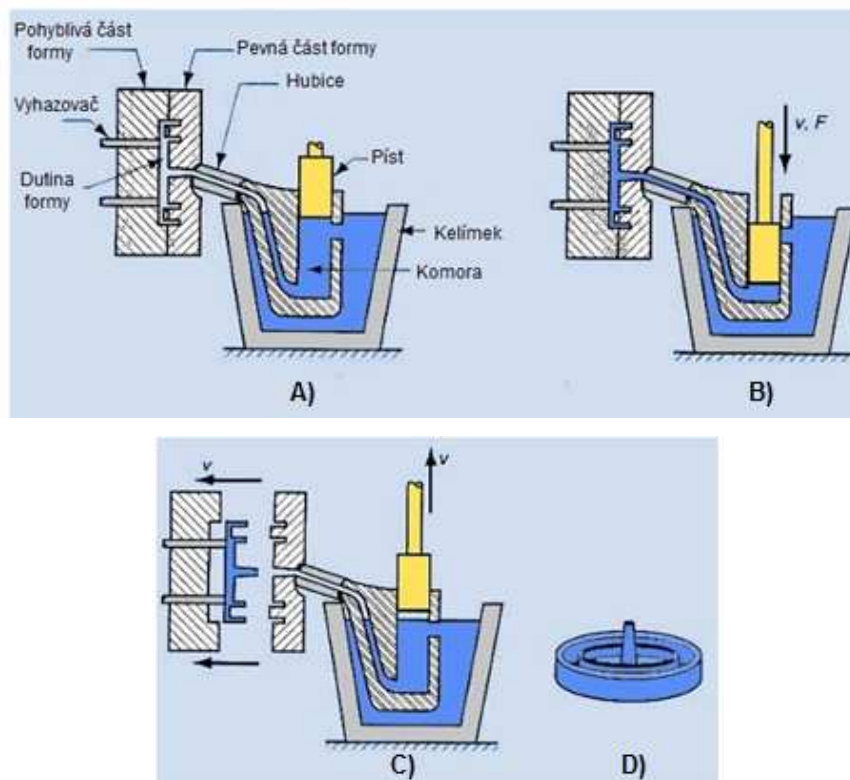
Tvar odlitku vyráběného touto technologií musí respektovat možnost rozebrání formy a vytažení pohyblivých jader. Jádra musí být navržena tak, aby bylo zajištěno jejich bezproblémové chlazení.

Pro výrobu odlitků ze slitin hořčíku se používají 2 typy tlakových licích strojů, stroje s teplou nebo studenou licí komorou, viz obr. 20. a 21.

U strojů s teplou licí komorou je licí komora součástí udržovací pece. Velkou výhodou těchto strojů je, že se tavenina při dávkování nedostane do styku s atmosférou, což je u slitin hořčíku velmi cenné. Z tohoto důvodu se stroje s teplou licí komorou pro tlakové lití hořčíku používají častěji. U těchto strojů je tavenina plněna tlakem, který je vyvozen pístem na hladinu kovu, viz obr. 20.

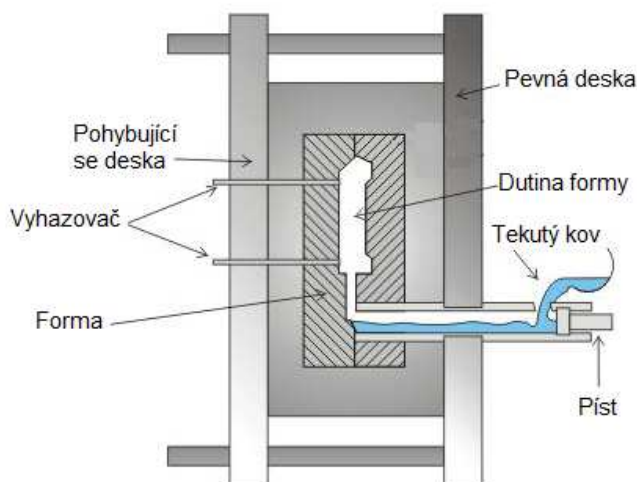
Tyto stroje lze plně automatizovat, výsledkem toho je vysoká produktivita práce a značné snížení ceny. Velkou nevýhodou je rychlé opotřebení pístu a vodících pouzder, které se musí pravidelně kontrolovat a udržovat. Lisovací tlak se pohybuje

od 15 do 20MPa a produktivita může převyšovat 100 kusů odlitků za hodinu, při hmotnosti odlitku cca 5-6 kg.



Obr. 20 Schéma stroje s teplou lící komorou
A – klidová poloha stroje; B – plnění dutiny formy a tuhnutí odlitku; C – rozevření formy a vyhození odlitku vyhazovači; D – ukázka hotového odlitku [39]

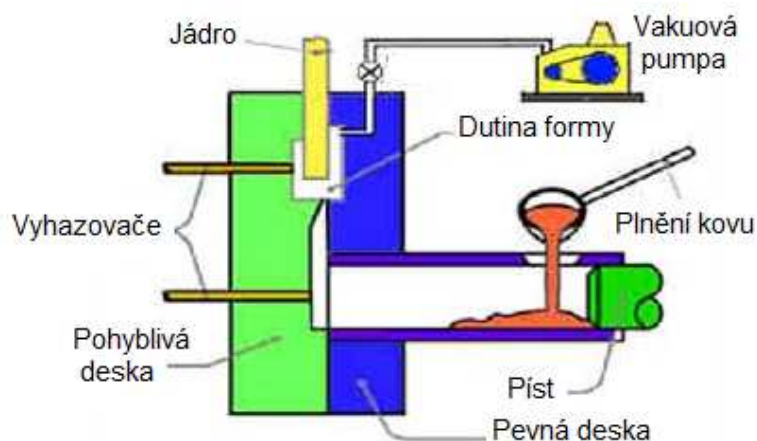
U **strojů se studenou lící komorou**, viz obr. 21, je kov do stroje dávkován z externí udržovací pece umístěné mimo tlakový stroj. Tyto stroje mají vstřikovací ústrojí buď vertikální, nebo horizontální. Dávka přemísťovaného kovu se musí rovnat objemu celého odlitku, který obsahuje vtokovou soustavu.



Obr. 21 Dávkování taveniny do stroje se studenou horizontální lící komorou [38]

U těchto strojů dochází k podstatně nižšímu opotřebování vstřikovacího zařízení a je proto možné metodu použít na větší počet cyklů. Lisovací tlak u těchto strojů se pohybuje v rozmezí 30 až 90MPa a produktivita může dosahovat až 60 kusů odlitků za hodinu, při hmotnosti jednotlivých odlitků do cca 60kg.

Jak již bylo uvedeno, u vysokotlakého lití slitin hořčíku je velkým problémem turbulence taveniny během plnění, se kterou je spojena její oxidace. K zabránění oxidace se používá odlévání do vakuových forem, viz obr. 22. V takovém případě je dutina formy před litím evakuována na úroveň tlaku cca 8kPa. V tomto případě téměř odpadá problém s oxidací kovu a problém odvodu plynů z dutiny formy během lití, což vede ke snížení pórovitosti odlitků [31]. Postup vakuového lití je využíván hlavně pro odlévání velmi tenkostěnných odlitků a k získání homogenity a hutnosti odlitků pomocí nižších lisovacích parametrů.



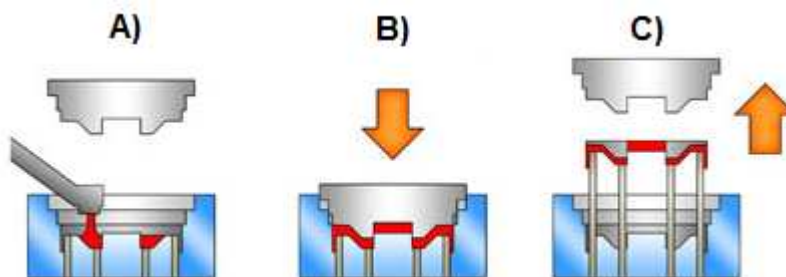
Obr. 22 Vysokotlaká forma s vakuovým zařízením [38]

Lití hořčíkových slitin pod tlakem se rozšířilo zejména v automobilovém, leteckém, motocyklovém i elektrotechnickém průmyslu. Odlitky bývají velmi tvarově složité, s různými otvory a dutinami.

3.5.5 Squeeze casting [23], [31], [33]

Squeeze-casting (lití s krystalizací pod tlakem) je metoda, která využívá pomalého plnění dutiny formy bez turbulencí. Dle způsobu vlačování taveniny do dutiny formy lze tuto metodu dělit na dva základní principy – na metodu přímou a nepřímou. Tato metoda potlačuje vznik staženin nebo je rozptyluje do nepatrných velikostí. Výsledkem toho jsou odlitky s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi.

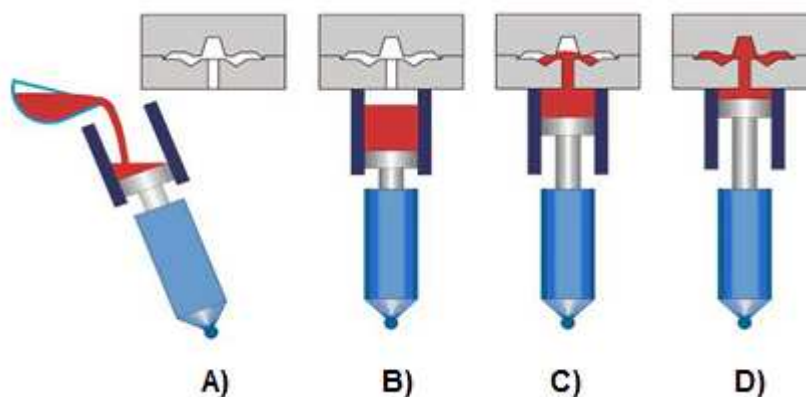
Přímá metoda funguje na principu stlačení roztaveného kovu mezi dělenou formou, viz obr. 23. Tato metoda v podstatě aplikuje kombinaci gravitačního lití do kovové formy a tváření kovu v zápustce.



Obr. 23 Princip přímé metody lití s krystalizací pod tlakem (Squeeze-casting)

A – dávkování taveniny do spodní části formy; B – uzavření formy, tuhnutí taveniny - vznik odlitku;
C – rozevření formy (vyhazovače vyhodí odlitek z formy) [31]

Nepřímá metoda, viz obr. 24, je podobná vysokotlaké technologii lití, avšak používá nižší rychlosti plnění, velký průřez zářezu a vyšší tlak, který působí na tuhnoucí odlitek (55 – 300MPa). Výhodou této metody je klidné plnění dutiny formy, zamezení vzniku mikrostaženin a plynových bublin, což vede k vyšším mechanickým vlastnostem odlitků.



Obr. 24 Princip nepřímé metody lití s krystalizací pod tlakem (Squeeze-casting)

A – odlévání taveniny; B – pohyb pístu; C – počátek plnění taveniny do dutiny formy;
D – odlitek tuhne za působení tlaku [15]

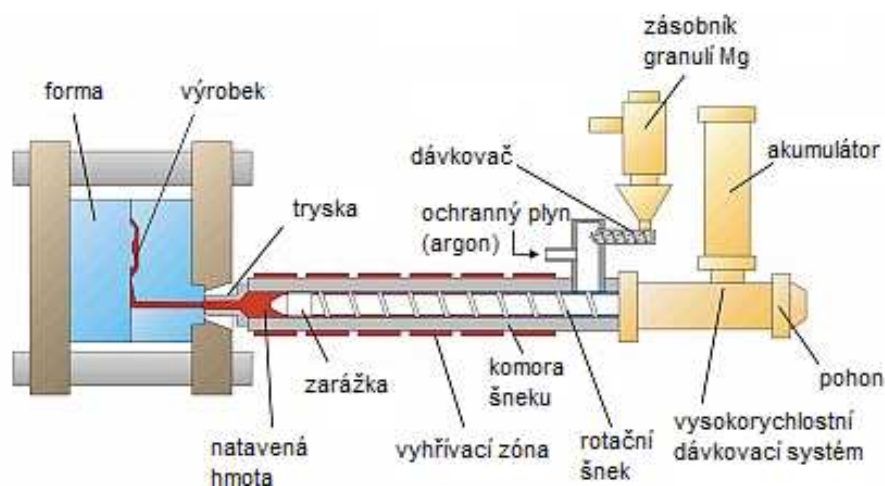
U klasické technologie vysokotlakého lití je možné využít, tzv. lokální squeeze casting, který eliminuje vznik mikrostaženin v místech tepelných uzlů. Do těchto míst se do tlakové licí formy aplikuje pomocný speciální píst, který do oblasti tepelného

uzlu dotlačuje materiál. Tato metoda našla uplatnění např. při výrobě bloků motorů ve Škoda-Auto v Mladé Boleslavi [33].

3.5.6 SSM procesy [14], [15], [31]

V dnešní době jsou při výrobě dílů z hořčíkových slitin stále populárnější modifikované metody tlakového lití využívající polotuhý stav, tj. Semi Solid Metal (SSM) procesy, které přinášejí inovační a hospodárný přístup. Tyto procesy se dají zcela automatizovat a rozšiřují možnosti výroby nových dílů. Metody spadající do kategorií SSM procesů jsou např.: „Thixomoulding“, „Thixoforming“, „Thixocasting“, „Rheocasting“, atd.

a) Thixomoulding [31] - tavící a vstřikovací agregát tvoří jeden stroj, viz obr. 25. Do stroje se nasype granulát (jemné granule slitiny Mg), který se za působení ochranné atmosféry indukčně nataví na vstřikovací teplotu 560-595°C, v polotekutém stavu se dopraví rotačním šnekem a vtlačí se do dutiny formy. Struktury takto získaných odlitků se vyznačují globulárním tvarem krystalů a nepřítomností staženin. Díky tomu se dosahuje oproti klasickému tlakovému odlévání příznivých mechanických vlastností. Tyto stroje jsou používány pro výrobu nejrůznějších krytů např. počítačů, mobilních telefonů, projektorů atd., viz obr. 26.

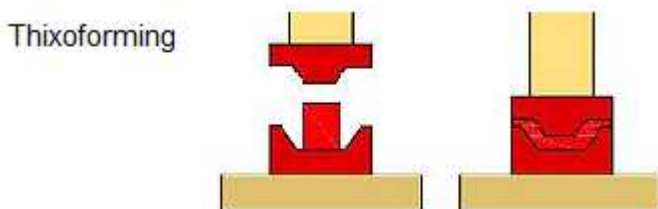


Obr. 25 Ukázka vstřikovacího stroje na principu Thixomoulding [14]



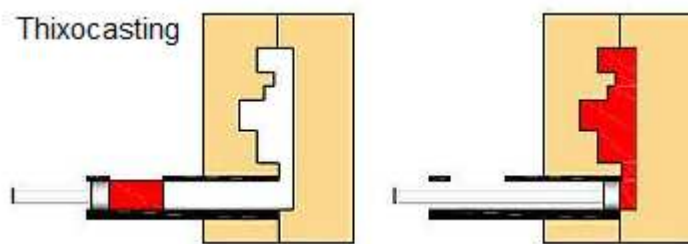
Obr. 26 Ukázka výrobků vyrobených technologií Thixomoulding [14]

- b) Thixoforming (tixo formování)** [31] – u této metody je nejprve nutné vyrobit ingot (dlouhou tyč) plynulým odléváním, kterému předcházelo míchání taveniny v elektromagnetickém poli. Ingoty jsou dále nařezány na válečky, které jsou před formováním ohřívány indukčním způsobem. Takto připravený váleček obsahuje cca 70% tuhé fáze. Ohřátý váleček se vkládá do dělené kovové formy, která je připevněna na tvářecím lise, kde dochází k formování výsledného tvaru odlitku, viz obr. 27.



Obr. 27 Schéma metody Thixoforming [14]

- c) Thixocasting (tixo lití)** [31] – tato metoda používá (obdobně jako předchozí metoda), předem připravený polotovár. Polotovary hořčíkové slitiny jsou nařezány na válečky o velikosti potřebné k vyplnění dutiny formy. Před odléváním se připravené válečky ohřívají indukčním způsobem na teplotu 500°C – 600°C (záleží na přesném složení slitiny), tj. do polotekutého stavu. Takto ohřáté polotovary obsahují cca 55% tuhé fáze. V tomto stavu se vkládají pomocí manipulátorů do komory tlakového stroje a působením tlaku pístu se vtlačují do dutiny formy, viz obr. 28. Výsledkem je neporézní, velmi kompaktní odlitek s nepatrnými otřepy. Struktura takto vyrobených odlitků se vyznačuje globulárním tvarem krystalů a díky tomu vykazují odlitky příznivé mechanické vlastnosti.



Obr. 28 Schéma metody Thixocasting [14]

4. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ ODLITKŮ ZE SLITIN HOŘČÍKU

Tepelné zpracování odlitků z hořčíkových slitin se provádí hlavně za účelem zlepšení mechanických vlastností. Nejčastěji se provádí tzv. vytvrzování [30].

Tepelné zpracování hořčíkových slitin má některé zásady, které jsou pro tyto slitiny charakteristické. Ohřev musí probíhat zvolna, prodleva na teplotě je ve srovnání se slitinami hliníku značně delší a ochlazení probíhá obvykle na vzduchu.

Krystalizační poměry slitin hořčíku s hliníkem, umožňují vytvrzování na stejném principu, jako u slitin hliníku. Rozdíl je v tom, že u hořčíkových slitin proces vytvrzení probíhá v tuhém stavu velmi pomalu. Tímto typem zpracování se dosáhne významného zvýšení pevnosti, tažnosti i houževnatosti, ale mez únavy zůstává téměř nezměněná [1].

K vytvrzování se hodí slitiny, které obsahují nejméně 6% hliníku, neboť při jeho menším obsahu se nedosáhne dostatečného zlepšení. Vytvrzování se nejvíce využívá u odlitků ze slitin s obsahem hliníku 8 až 10%.

U odlitků ze slitin hořčíku se vytvrzování skládá ze tří kroků: rozpouštěcího (homogenizačního) žíhání; pozvolného ochlazení; přirozeného (při teplotě okolí) nebo umělého (za zvýšených teplot) stárnutí [32].

Rozpouštěcí (homogenizační) žíhání [32] – probíhá při teplotách 380 – 420°C. s výdrží na této teplotě 15 až 30h v závislosti na tloušťce stěny odlitku. Podobně jako u slitin hliníku se vyžaduje značná přesnost celého teplotního režimu, tj. přípustné kolísání teploty bývá obvykle $\pm 5^\circ\text{C}$. Ohřev musí být prováděn ve vakuu nebo v elektrické peci s ochrannou atmosférou oxidu siřičitého nebo v solné lázni. Všechny odlitky musí být při rozpouštěcím žíhání správně uloženy a jednotlivé kusy dobře podloženy, aby se nedeformovaly. Cílem rozpouštěcího žíhání je dosažení homogenního tuhého roztoku a rozpuštění segregátu, což je fáze, která je nejbohatší na tuhý roztok hliníku v hořčíku. Při homogenizačním žíhání se vyloučené fáze na

hranicích zrn rozpustí v základní matici a chemické složení slitiny je rovnoměrnější. Po rozpouštěcím žíhání následuje ochlazení odlitků na klidném vzduchu, popř. v proudu vzduchu, což postačuje k tomu, aby tuhý roztok zůstal přesycen.

Ochlazení [32] – zabrání opětovnému vyloučení segregátu a vytvoří se přesycený tuhý roztok, v této fázi materiál odlitku změkne. Přesycený tuhý roztok se v tomto stádiu rozpadá (i sám od sebe) a výsledkem je jemný precipitát rozložený v celém objemu materiálu.

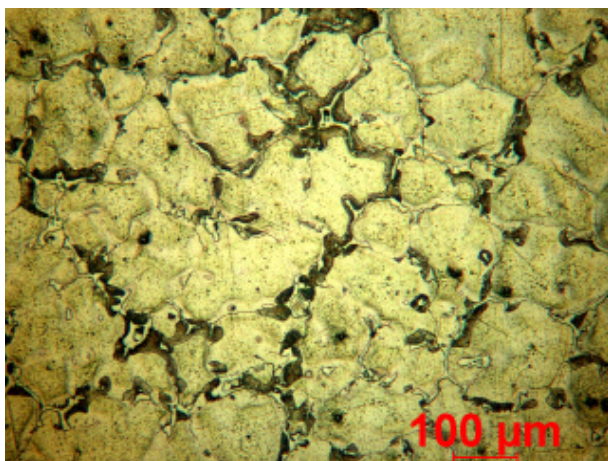
Stárnutí [32] – v tomto stádiu vytvrzování dochází k dalšímu rozpadu přesyceného tuhého roztoku, čímž dochází k tvorbě metastabilního precipitátu, který se vyloučí uvnitř zrn a tím se zvýší pevnost a tvrdost. Tažnost odlitku naopak klesá. Metastabilní precipitát je označení pro precipitát, který se nachází v nerovnovážném stavu a je potřeba vnějšího podnětu, aby se vyloučil a tím zlepšil mechanické vlastnosti.

Přirozeným stárnutím se zlepšuje pevnost a zvyšuje houževnatost a odolnost proti rázům. Umělé stárnutí zvyšuje mechanické vlastnosti, ale při určitém poklesu houževnatosti. Umělé stárnutí se provádí při teplotách kolem 200 - 230°C po dobu 5 – 24h dle velikosti a tvaru odlitku [12].

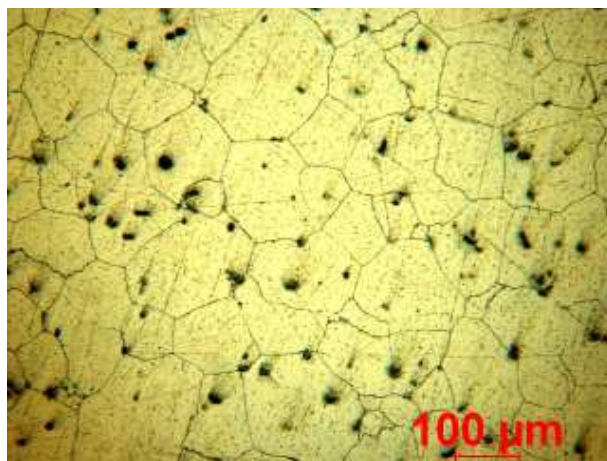
Ve firmě Explat v Hradci Králové se odlitky vyrobené gravitačním litím do pískových forem dále zpracovávají pro zvýšení mechanických vlastností vytvrzováním dle následujícího postupu [9]:

1. Ohřev na teplotu 380°C, prodleva na této teplotě 3h.
2. Následuje zvýšení teploty na 415°C, prodleva na teplotě 18-22h (prodleva na teplotě je závislá na tloušťce stěny odlitku a jeho tvaru). K ohřevu odlitků se používá šachtových pecí (obr. 31), k zabránění styku odlitků s atmosférou se používá pyrit (FeS_2), který vytvoří ochrannou plynnou atmosféru a zabráni odlitkům oxidovat, popřípadě hořet.
3. Ochlazení na vzduchu.

Na následujících obrázcích obr. 29 a obr. 30 jsou uvedeny struktury odlitků ze slitiny AZ91 před a po vytvrzení. Vzorky pro hodnocení struktury byly připraveny běžným metalografickým postupem a pro zvýraznění struktury byl použit 3% roztok kyseliny octové.



Obr. 29 Slitina hořčíku AZ91 - litý stav



Obr. 30 Slitina hořčíku AZ91 po vytvrzení



Obr. 31 Šachtová pec používaná pro tepelné zpracování ve firmě EXPLAT [9]

5. POVRCHOVÉ ÚPRAVY ODLITKŮ ZE SLITIN HOŘČÍKU

[27], [32], [40]

Povrchové úpravy jsou aplikovány na hořčíkové součásti především z důvodů zvýšení jejich korozní odolnosti, ale též z důvodu odolnosti proti opotřebení i vzhledu. Povrchové úpravy chrání hořčíkové slitiny proti korozi pomocí bariéry mezi kovem a okolním prostředím. Aby povrchová úprava poskytla adekvátní ochranu proti korozi, musí být jednotná, mít dobrou adhezi, nesmí obsahovat póry a musí být schopna odolat i mechanickému poškození

Povrchové úpravy odlitků z hořčíkových slitin se vytvářejí buď chemicky za účelem vytvoření oxidických, chromátových nebo fosfátových vrstev chemicky vázaných na povrch kovu nebo elektrochemicky (anodická oxidace). Po použití chemické nebo elektrochemické protikorozní ochrany je nutno ošetřený povrch dále

ošetřit nátěry, nástřiky z vhodných syntetických hmot, neboť chemické a elektrochemické ochrany jsou pouze krátkodobé

Vrstva chromátu chrání hořčíkové slitiny před povětrnostními vlivy a je dobrým podkladem pro nátěry. Chromátování se provádí ponořením odlitků do roztoku kyseliny chromové, kyseliny dusičné a vody o teplotě 88 – 100°C na dobu 1 – 15min. Tato metoda se používá především v leteckém a automobilovém průmyslu. V současnosti z ekologických důvodů je snaha provádět chromátování ekologicky vhodnými prostředky.

Fosfátování je další druh chemické ochrany povrchů, při kterém vznikají protikorozní povlaky na povrchu materiálu. Provádí se použitím činidla obsahující kyselinu fosforečnou, která vytváří na povrchu kovu souvislou vrstvu nerozpustných fosforečnanů. Podle technologie a použitých lázní existuje řada různých druhů fosfátování, např. bonderizování, coslettování, granodizování a parkerizace.

Hořčíkové slitiny lze také anodizovat (anodická oxidace). Při procesu anodické oxidace na povrchu odlitku vzniká ve vhodných lázních vrstva oxidu (u hořčíkových slitin vrstva oxidu hořečnatého) působením stejnosměrného (méně často střídavého) proudu, která kov chrání krátkodobě proti korozi. Proto se musí kov dále ošetřit nátěrovým nebo práškovým systémem laku, který lze vytvrdit a materiál tím získá dokonalou ochranu proti korozi a požadovaný konečný vzhled.



Obr. 32 Odlitky hořčíku po povrchové úpravě chromátováním [9]

6. APLIKACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN [27]

V dnešní době se slitinami hořčíku můžeme setkat hlavně u automobilových a leteckých součástí, kde jejich použitím může významně snížit hmotnost automobilů bez ztráty konstrukční pevnosti a tím omezit spotřebu paliva. Dále se s hořčíkovými slitinami můžeme setkat u počítačů, digitálních fotoaparátů, mobilních telefonů, sportovních potřeb, profesionálního nářadí a u spotřebičů v domácnosti. Hořčík a jeho slitiny jsou dokonce díky nízké hmotnosti a vhodné biokompatibilitě navrhovány pro použití jako tělní implantáty.



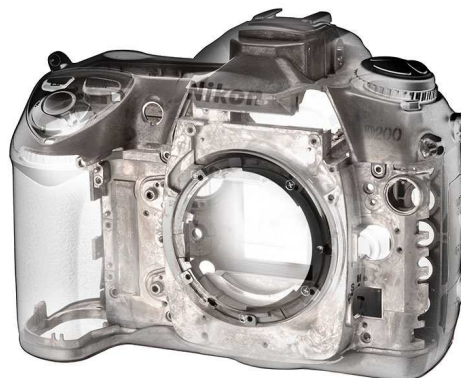
Obr. 33 Automobilový průmysl [34]



Obr. 34 Profesionální nářadí [35]



Obr. 35 Konstrukce notebooku [36]



Obr. 36 Těla profesionálních fotoaparátů [37]

7. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou výroby odlitků z hořčíkových slitin. Hlavní pozornost je věnována přípravě a úpravě taveniny a možným způsobům výroby odlitků. V závěru této práce je zmíněn průběh tepelného zpracování a povrchových úprav, které jsou nezbytnou součástí každého vyrobeného odlitku ze slitiny hořčíku.

Samotný hořčík nenachází téměř žádné použití, z toho důvodu vznikla a dále vzniká řada slitin s hliníkem, manganem, zinkem, lithiem a další řadou prvků, které spolu s hořčíkem tvoří slitiny, jejichž obliba v posledních letech razantně roste. Obliba těchto slitin má své opodstatnění, neboť slitiny hořčíku jsou považovány za jedny z nejlehčích a i přesto jsou jejich mechanické vlastnosti srovnatelné se slitinami hliníku. Jejich rozmach dosáhl takového rozšíření, že se s výrobky z těchto slitin můžeme setkat stále častěji i v běžném životě. Nespornou nevýhodou těchto slitin ovšem zůstává stále cena, odvíjející se od nákladné a náročné výroby.

Hlavním slévárenským problémem při tavení a lití hořčíkových slitin je vysoký sklon taveniny k oxidaci. Abychom nechtěné oxidaci zabránili, snažíme se taveninu chránit krycími solemi nebo plynou atmosférou. Krycí soli se používají od samého začátku lití hořčíkových slitin a jsou tvořeny směsí chloridu, fluoridů vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku. Plynné atmosféry jsou v současné době nejpoužívanější atmosférou a jsou směsí vzduchu, oxidu uhličitého a hexafluoritu síry.

Tavenina může obsahovat nekovové, kovové a plynné nečistoty, které vznikají při tavení a je zapotřebí je odstranit. K odstranění nekovových příměsí mohou sloužit roztavená tavidla, tj. rafinační sůl, která musí mít smáčecí a absorpční schopnost vůči zbytkům krycí sole, oxidům, nitridům a dále musí mít schopnost pokrýt hladinu taveniny před oxidací. K rafinaci taveniny od kovových příměsí se používají různé typy filtrů, které slouží i k odstranění větších nekovových částic. Pro odstranění rozpuštěných plynů v tavenině se provádí odplynění, které lze provést různými způsoby, např. přidáváním tuhých látek reagujících s vodíkem, profukováním směsí netečného nebo naopak aktivního plynu, popř. snížením parciálního tlaku.

Metalurgie hořčíkových slitin se také zabývá zjemněním zrna. I pro hořčíkové slitiny platí, že velikost zrna ovlivňuje mechanické vlastnosti odlitků, tak jako tomu je i u ostatních druhů slitin. Zjemněním zrna dosáhneme lepší pevnosti v tahu,

obrobitelnosti a tvářitelnosti výsledného odlitku. Způsobů, kterými dojde ke zjemnění zrna, je opět několik, např. pomocí látek, které do taveniny uvolňují uhlík, přehřátím, přidáním vápníku, chloridu železa, popřípadě kovového sodíku.

Pokud je tavenina připravena pro lití, tj. zbavená všech nečistot a je dosaženo požadovaného chemického složení, může dojít k lití do připravené formy. Při lití je nutno taveninu opět chránit před její oxidací. K těmto účelům se používají plyny uvolněné sírou (prášková síra).

Technologie odlévání se volí v závislosti na požadovaném konečném stavu odlitku. Mezi hlavní faktory ovlivňující volbu technologie odlévání patří rozměrová přesnost a kvalita povrchu odlitků, množství vyrobených kusů, mechanické vlastnosti odlitků, další zpracování atd. V současné době se můžeme setkat s nesčitelným množstvím technologií odlévání hořčíkových slitin. Slitiny hořčíku je možné odlévat gravitačním litím (do pískových a kovových forem), litím pod tlakem (nízkotlaké a vysokotlaké), Squeeze castingem a dále metodou SEMI SOLID METAL (SSM).

Pro odlévání slitin hořčíku jsou nejvhodnější lící stroje, které obsahují zároveň i tavící agregát, ve kterém dojde k natavení a potřebné úpravě taveniny a následně ve stejném stroji i k odlití a zhotovení požadovaného odlitku.

Převážná většina odlitků ze slitin hořčíku se dále tepelně a povrchově upravuje. Tepelné zpracování těchto odlitků se provádí hlavně za účelem zlepšení mechanických vlastností. Nejčastěji se provádí tzv. vytvrzování. Povrchové úpravy jsou aplikovány na hořčíkové součásti především z důvodů zvýšení jejich korozní odolnosti, ale též z důvodu odolnosti proti opotřebení i vzhledu.

8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1]..... Jareš, V.: *Lehké kovy*, Praha, 1944.
- [2]..... Sedláček, V.: *Neželezné kovy a slitiny*, Praha, 1979.
- [3]..... Roučka, J.: *Metalurgie neželezných slitin*, Brno, 2004, ISBN 80-214-2790-6.
- [4]..... Němec, M., Provazník, J.: *Slévárenské slitiny neželezných kovů*, Praha: ČVUT, 2008, ISBN 978-80-01-04116-1.
- [5]..... Čech, J., Juříčka, I., Bourník, P.: *Použití hořčíkových slitin ve slévárenství*, Trnava, 1997.
- [6]..... Vetiška, A., Bradík, J., Macášek, I., Slovák, S.: *Teoretické základy slévárenské technologie*, Praha: Nakladatelství technické literatury, 1974.
- [7]..... International Magnesium Association, 2009: <http://www.intlmag.org>
- [8]..... U.S. Geological Survey, 2009: <http://www.usgs.gov>
- [9]..... Slévárna slitin hořčíku, slévárenská výroba, nedatováno: <http://www.explat.cz>
- [10]..... Engineershandbook, 2004 – 2006: <http://www.engineershandbook.com>
- [11]..... Magnesium, 2000 – 2010: <http://www.magnesium.com>
- [12]..... Píšek, F.: *Nauka o materiálu III*, Praha, 1962.
- [13]..... Center of Competence for Casting and Thixoforging, nedatováno: <http://www.cct-bw.de>
- [14]..... Slévárenství, 2007: www.slevarenstvi.svazslevaren.cz
- [15]..... Fakulta výrobních technologií a managementu, 2007 – 2010: <http://www.stefanmichna.com>
- [16]..... Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2004 – 2009: <http://www.fmmi.vsb.cz>
- [17]..... Boucník, P.: 2009: <http://www.boucnik.cz>
- [18]..... Stránky o materiálech, 2005: <http://www.nom.wz.cz>

- [19]..... Wikipedia otevřená encyklopedie, nedatováno: <http://www.wikipedia.cz>
- [20]..... Svaz kováren ČR, nedatováno: <http://www.skcr.org>
- [21]..... T-mag casting technology, nedatováno: <http://www.t-magcasting.com>
- [22]..... Kopřiva, J.: Diplomová práce, *Optimalizace kvality taveniny hořčíkové slitiny ve slévárně ČKD Hradec Králové*, 2002.
- [23]..... Slovák, S., Rusín, K.: *Teorie slévání*, Praha, 1990, ISBN 80-03-00400-4.
- [24]..... Jelínek, P.: *Slévárenství*, Skripta VŠB Ostrava, 2000, ISBN 80-7078-952-2.
- [25]..... Technická konference, nedatováno:
<http://konference.tanger.cz/data/metal2005/sbornik/papers/179.pdf>
- [26]..... Nová, I.: *Teorie slévání II*, Skripta TUL, 2007, ISBN 978-80-7372-185-5.
- [27]..... Povrcháři, nedatováno: <http://www.povrchari.cz>
- [28]..... Šebesta – služby slévárnám, nedatováno:
<http://www.sebestasro.cz/html/litinefe.htm>
- [29]..... Ateam, nedatováno: <http://www.ateam.zcu.cz>
- [30]..... Černoch, S.: *Strojně technická příručka*, Praha 1, 1977.
- [31]..... Nová, I.: *Technologie I*, Skripta TUL, 2006, ISBN 80-7372-052-3.
- [32]..... Mach, P.: Bakalářská práce, *Hodnocení mechanických vlastností a tepelné zpracování Mg slitin AZ91HP*, 2003.
- [33]..... Michna, Š., Nová, I.: *Technologie a zpracování kovových materiálů*, Prešov 2008, ISBN 978-80-89244-38-6.
- [34]..... Rgu CZ, nedatováno: <http://www.rgu.cz>
- [35]..... Dewalt, 2001 - 2010: <http://www.dewalt.cz>
- [36]..... Katalog notebooků, 2003 – 2010: <http://clanky.katalognotebooku.cz>
- [37]..... Paladix foto, 1998 – 2010: <http://www.paladix.cz>

[38]..... Azom materials, 2000 – 2010:

<http://www.azom.com/details.asp?Articleid=1392>

[39]..... Industrial metal casting, nedatováno:

<http://www.industrialmetalcasting.com/pressure-die-casting.htm>

[40]..... Odbor obranné standardizace, 2010:

<http://www.oos.army.cz/cos/cos/999914.pdf>

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. O právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnou-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL, v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které na vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 28. 5. 2010

Podpis:

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section § 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I use inform TUL of this fact, in this case TUL has the right to seek that I pay the expense invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

Datum: 28. 5. 2010

Signature: